

Über Kationsalze des
Ferrocens und Metallcyclopentadienyle
der I. und II. Gruppe

von

GEORG STÖLZLE

ÜBER KATIONSALZE DES FERROCENS

UND METALLCYCLOPENTADIENYLE DER I. UND II. GRUPPE

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Georg Stölzle
aus
Haag/Obb.

1961



Berichterstatter: Prof. Dr. E.O. Fischer

Tag der mündlichen Prüfung: 22.2.61

Dem Andenken
meiner lieben Eltern!

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1957-1960 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof.Dr. E.O.Fischer durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer,

möchte ich an dieser Stelle für die vielen wertvollen Anregungen, für die stets herzliche Art der Zusammenarbeit und die immer freundliche und persönliche Anteilnahme danken.

Dem Institutsvorstand,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. E.Wiberg,

bin ich für die Überlassung wertvoller Institutsmittel zu tiefem Dank verbunden.

Ebenfalls freundlich danken darf ich

Herrn Dr. H.P. Fritz

für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren.

	Seite
A. Einleitung	1
B. Allgemeiner Teil	4
I. Zur präparativen Darstellung von Ferrocen	4
1. Ferricinium-kation	5
2. Oxydationsreaktionen an Ferrocen	6
a. Umsetzung mit H_2O_2	6
b. Umsetzung mit $FeCl_3$	8
c. Umsetzung von $Fe(C_5H_5)_2$ und $[Fe(C_5H_5)_2][B(C_6H_5)_4]$ mit $AgNO_3$	9
d. Oxydationsversuche mit Halogenen	11
α . Umsetzung mit Jod	11
β . Umsetzung mit Brom	12
γ . Umsetzung mit Chlor	13
e. Oxydation mit O_2 in Gegenwart von Halogeniden der 3. und 5. Hauptgruppe	14
α . Ferricinium-tetrachloroaluminat	14
β . Ferricinium-tetrafluoborat	16
γ . Ferricinium-tetrachloroarsenat	17
δ . Ferricinium-tetrachloroantimonat	18
ϵ . Ferricinium-tetrachlorowismutat	18
3. Zur Frage des Reaktionsablaufs	19
a. Oxydation mit p-Benzochinon	23
4. Über das Verhalten von Ferriciniumhydroxyd	26
II. Alkali-cyclopentadienyle des Li, Rb und Cs	28
1. Lithium-cyclopentadienyl	29
2. Rubidium-cyclopentadienyl	29
3. Caesium-cyclopentadienyl	30
4. Infrarotspektroskopische Untersuchungen	31
III. Versuche zur Darstellung von Silber(I)-cyclopentadienyl	33
1. Silber-cyclopentadien-tetrafluoborat	35
2. Versuche zur Darstellung eines $[(C_6H_5)_4C_4Ag] BF_4$	37
3. Silber-cyclohexadien (1,3)-tetrafluoborat	39
4. Zur Frage von Cyclopentadienylverbindungen des Kupfers	40

IV. Cyclopentadienyle des Calciums, Strontiums und Bariums	46
1. Calcium-di-cyclopentadienyl	47
2. Strontium-di-cyclopentadienyl	50
3. Barium-di-cyclopentadienyl	53
4. Infrarotspektroskopische Untersuchungen	55
C. Experimenteller Teil	58
I. $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	58
1. Bestimmung des $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Kations	59
2. Oxydationsreaktionen an $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	60
a. Oxydation mit H_2O_2	60
b. Oxydation mit FeCl_3	61
c. Oxydation mit AgNO_3	63
d. Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ mit AgNO_3	64
e. Oxydationsversuche mit Halogenen	64
α . Oxydation mit Jod	64
β . Oxydation mit Brom	65
γ . Oxydation mit Chlor	66
f. Oxydation mit O_2 in Gegenwart von Halogeniden der 3. und 5. Hauptgruppe	67
α . $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{AlCl}_4$	67
β . $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{BF}_4$	68
γ . $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{AsCl}_4$	69
δ . $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{SbCl}_4$	70
ϵ . $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{BiCl}_4$	70
3. Zur Frage des Reaktionsablaufs	71
a. Bestimmung der absorbierten O_2 -Menge	71
b. Bestimmung des $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ nach dem Oxydationsvorgang	73
c. Versuche zur Isolierung von Oxydationsnebenprodukten	76
d. Oxydationsversuch mit p-Benzochinon	77
4. Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{BF}_4$ mit NaOH	78
II. Alkalicyclopentadienyle des Li, Rb und Cs	81
1. LiC_5H_5	81
2. RbC_5H_5	83
3. CsC_5H_5	86

	Seite
III. Versuche zur Darstellung des AgC_5H_5	89
1. $[\text{Ag C}_5\text{H}_6]\text{BF}_4$	93
2. Versuche zur Darstellung eines $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}_4\text{Ag}]\text{BF}_4$	95
3. $[\text{AgC}_6\text{H}_8]\text{BF}_4$	96
4. Versuche zur Darstellung von Cyclopentadienyl-Kupfer-Komplexen	97
IV. Cyclopentadienyle des Ca, Sr und Ba	102
1. $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	102
a. $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ aus Tetrahydrofuran	102
b. $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ aus CaH_2 und C_5H_6 in der Gasphase	103
c. Umsetzung von Ca-Metall mit C_5H_6 in der Gasphase	105
2. $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	106
a. $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Dimethylformamid	107
b. Umsetzung von Sr-Metall mit C_5H_6 in der Gasphase	109
c. $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ aus SrH_2 und C_5H_6 in der Gasphase	110
3. $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	111
a. Umsetzung von Ba-Metall und C_5H_6 in verschiedenen Lösungsmitteln	111
b. Umsetzung von Ba-Metall mit C_5H_6 in der Gasphase	113
c. $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ aus BaH_2 und C_5H_6	113
D. Zusammenfassung	115
E. Literaturverzeichnis	

A. Einleitung

Im Jahre 1951 gelang es Miller, Tebboth und Tremaine¹⁾, durch Überleiten von Cyclopentadien über reduziertes Eisen eine sehr stabile Verbindung der Zusammensetzung $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$ darzustellen. Unabhängig erhielten auch Kealy und Pauson²⁾ das nämliche Produkt, als sie in der Absicht, "Fulvalen" C_{10}H_8 erstmals zugänglich zu machen, auf FeCl_3 Cyclopentadienylmagnesiumbromid hatten einwirken lassen. Das neuartige orange, leicht flüchtige Metallorganyl erwies sich als überraschend stabil und erhielt von Woodward auf Grund seines alsbald festgestellten benzolähnlichen aromatischen Charakters den Namen "Ferrocen". Damit war eine Verbindung aufgefunden worden, deren Eigenschaften nicht mehr ohne weiteres mit den herkömmlichen Strukturvorstellungen in Einklang zu bringen waren.

Durch ein neues Molekülmodell, das unabhängig voneinander einerseits von Wilkinson und Mitarbeitern³⁾, andererseits im eigenen Arbeitskreis⁴⁾ als "sandwich"- oder "Doppelkegel"-struktur vorgeschlagen wurde, konnte $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bald als Durchdringungskomplex erkannt werden, der sich durch seine abgeschlossene Schale sowie folgerichtig auch durch Stabilität und Diamagnetismus auszeichnet. In der Folgezeit erwies sich das Metallorganyl als Schlüsselsubstanz zur rasch anwachsenden Klasse der Aromaten-metall-komplexe.

Isoelektronisch mit dem zweiwertigen Eisen ist das dreiwertige Kobalt, das entsprechend seiner Ladung mit den zwei

aromatisierten, -1-wertigen Cyclopentadienylliganden einen kationischen Komplex ergibt. So ist von diesem gelben "Cobaltincinium"-kation $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$, das sehr stabil und sowohl im sauren wie im alkalischen Medium beständig ist, eine ganze Reihe von einfachen und komplexen Salzen beschrieben worden.

Von dem ähnlich gebauten, jedoch auf Grund seiner nicht mehr ideal edelgaskonfigurierten Schale wesentlich labileren, dichroitisch blauroten "Ferricinium"-kation $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$, das man z.B. aus $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit wässrigem H_2O_2 in saurer Lösung erhält, sind demgegenüber bisher nur einige wenige schwerlösliche, durch Fällung erhältliche Salze wie Tetraphenylborat, Reineckeat, Pikrat, Tetrachlorogallat bekannt geworden.

In der vorliegenden Arbeit sollten unter anderem erstmals auch gut wasserlösliche Salze desselben zugänglich gemacht werden, sowie deren Bildungsweise und das noch ungeklärte Verhalten des komplexen Kations in alkalischem Medium untersucht werden.

Das im $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ aufgefundene neuartige Strukturmerkmal warf eine Fülle von Bindungsfragen auf, die bald zu systematischen eingehenderen Untersuchungen der Cyclopentadienyl-metall-komplexe führten. So zeigte sich, daß das leichtflüchtige⁶⁾

$\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ im Gegensatz zu dem in der 2. Hauptgruppe am längsten bekannten $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ⁷⁾ keine streng symmetrische $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -analoge Molekelgestalt mehr aufweist. Neuere Untersuchungen im fernen Infrarot⁸⁾ machen für das ein erhebliches Dipolmoment aufweisende Metallorganyl inzwischen statt der zunächst

vorgeschlagenen Struktur mit einem zentrischen und einem als Dien gebundenen Fünfring eine "geknickte" Doppelkegelstruktur in der Art des $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wahrscheinlich. Das Absinken des bei der Berylliumverbindung sehr ausgeprägt vorhandenen homöopolaren Bindungscharakters zum Magnesium hin, ließ nun auch eine Untersuchung der restlichen Erdalkali-cyclopentadienyle hinsichtlich ihrer Eigenschaften als wünschenswert erscheinen.

Darüber hinaus wird in der vorliegenden Arbeit über einige Versuche zur Darstellung der Cyclopentadienyle des Kupfers und Silbers sowie über ergänzende Untersuchungen an einigen Alkali-cyclopentadienylen berichtet.

B. Allgemeiner Teil

I. Zur präparativen Darstellung von Ferrocen.

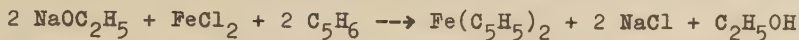
Für eine rationelle Arbeitsweise war es zunächst von Bedeutung, die günstigste und zugleich einfachste Methode der Ferrocen-darstellung aus den verschiedenen bekannten Verfahren auszuwählen. Der im allgemeinen übliche Weg der Synthese für metallorganische Verbindungen, auf dem $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ u.a. auch entdeckt worden war, die Grignardierung von Metallhalogenid mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$, brachte bei zahlreichen Versuchen mit FeCl_3 Ausbeuten bis zu 70 %. Um die Hydrolyse mit H_2O zu umgehen, wurde auch in verschiedenen Fällen mit CO_2 zersetzt. Dies vereinfachte zwar das präparative Verfahren, jedoch sank die Ausbeute dabei beträchtlich.

Bei systematischen Vergleichsreihen zeigte sich dann, daß die beste Art der Darstellung wohl jene nach **Wilkinson**⁹⁾ ist. Hierzu wird FeCl_3 mit Eisenpulver (ferrum reductum) in einer N_2 -Atmosphäre reduziert und das dabei gebildete FeCl_2 mit NaC_5H_5 -Lösung versetzt. Nach Beendigung der in äquivalenten Mengen durchgeführten Umsetzung läßt sich das nach



entstandene Ferrocen aus dem zur Trockne gebrachten Reaktionsgemisch durch Sublimation gewinnen. Als günstigstes Solvens erwies sich Tetrahydrofuran (THF), welches bis zu 90 % Ausbeute an Metallorganyl erbrachte. Diäthyläther lieferte demgegenüber nur 30 %.

In letzter Zeit konnte eine neue Ferrocensynthese¹⁰⁾ aufgefunden werden, die im wesentlichen nach folgender Gleichung



verlaufend in THF als Reaktionsmedium ebenfalls zu 90 %igen Ausbeuten führt.

1. Ferricinium-kation.

Es war schon von den Entdeckern des $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ beobachtet worden, daß z.B. über eine Behandlung von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit konz. H_2SO_4 oder auch Br_2 in CCl_4 charakteristisch dichroitisch blau-rote schwefelsaure bzw. wässrige Lösungen erhältlich waren. Die richtige Deutung derselben im Sinne des dabei oxydativ entstandenen $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -kations hatte sich jedoch erst im Zusammenhang mit der Aufklärung der wahren Molekelgestalt des Metallorganyls ergeben.

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ist verhältnismäßig leicht zu oxydieren. Polarographische Untersuchungen zeigten ein Redoxpotential entsprechend



Magnetische Untersuchungen des durch Fällung aus salzsaurer Lösung erhältlichen Pikrats $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7]$ hatten erwartungsgemäß das Vorliegen eines ungepaarten Elektrons ergeben, sodaß auch das Kation als echter Durchdringungskomplex aufzufassen ist.

Für die quantitative Bestimmung desselben ist das silbergraue Tetraphenylborat $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ vorzugsweise geeignet. Die Fällung soll jedoch nach Trocknung bald zur Wägung kommen, da sich zeigte, daß bereits nach wenigen Tagen wieder eine Zersetzung eintritt, bei der sich ungeladenes $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zurückbildet.

Es lag nun von früher die Beobachtung vor, daß das durch H_2O_2 -Oxydation in saurem Medium in Lösung erhaltene komplexe Kation beim Versetzen mit wässriger Lauge sogar augenblicklich wieder ungeladenes Ferrocen lieferte. Dieser Vorgang erschien als rätselhaft, da angesichts des momentanen Ablaufes an Luft die reduktive Komponente nicht zu verstehen war. Zur Klärung der gesamten Problematik schien es zweckmäßig, zunächst Studien zur Oxydation des $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ selbst unter genauer Feststellung des Verbrauchs an Oxydationsmittel durchzuführen.

2. Oxydationsreaktionen an Ferrocen.

a) Umsetzung mit H_2O_2 .

Als erstes wurde die schon früher im eigenen Arbeitskreis verwendete oxydative Darstellungsmethode für $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ aus $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mittels verdünntem H_2O_2 untersucht. Es zeigte sich, daß eine ätherische Lösung von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bei Unterschichtung mit 1 %iger wässriger neutraler H_2O_2 -Lösung im Scheidetrichter selbst bei längerem Schütteln noch keinerlei komplexes, an der Farbe leicht erkenntliches Kation ergab. Erst nach Zusatz einer Spur Säure, z.B. HCl , kam die Oxydation nach einigen Minuten in Gang.

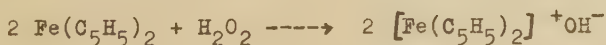
Die qualitative Überprüfung der wässrigen Reaktionslösung bewies überraschend, daß der früher stets angenommene einfache Ablauf gemäß



gar nicht vorlag. Im Filtrat des als Tetraphenylborat ausgefällten komplexen Kations ließ sich nämlich in erheblicher Menge freies Fe^{++} nachweisen. Daraus war zu schließen, daß bei der Gesamtumsetzung zumindest teilweise auch eine Zerstörung des Aromatenmetall-komplexes erfolgte. Dies konnte in der Folge auch durch weitestgehende Verminderung der H_2O_2 -Konzentration nie vermieden werden. Damit waren nun auch die früheren Beobachtungen über die Entstehung von ungeladenem $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in alkalisch gemachten Lösungen des Kations verständlich. Es war üblicherweise durch Oxydation mit H_2O_2 in wässriger Phase dargestellt worden. Das bei Laugenzusatz sich bildende $\text{Fe}(\text{OH})_2$ war dann die reduzierende Komponente gewesen.

Die ursprünglich nicht vermutete Komplizierung des Oxydationsvorganges bei der Behandlung von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit H_2O_2 gab sich in der Folge noch weit eindeutiger zu erkennen, als der Verbrauch an Oxydationsmittel und die Menge des entstandenen komplexen Kations quantitativ einander gegenübergestellt werden konnten.

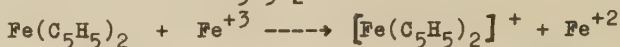
Es fand sich nämlich, daß von der verbrauchten Oxydationsleistung des H_2O_2 überhaupt nur 7,26 %, in einem zweiten unabhängigen Versuch nur 7,68 %, im Sinne der formal zugrunde gelegten Reaktion.



durch das entstandene komplexe Kation belegbar waren. Aus dem Ergebnis ist wohl der Schluß zu ziehen, daß der Primärschritt der Gesamtumsetzung in einer direkten Zerstörung des Komplexes unter Abspaltung der Ringe und sekundärer Weiteroxydation derselben liegt. Das dabei freiwerdende Fe^{+2} kann seinerseits nun nach



zu Fe^{+3} oxydiert werden. Erst letzteres scheint dann die eigentliche Oxydation des $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ nach



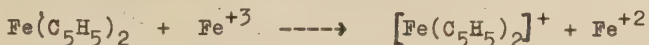
zu leisten. Man findet in Übereinstimmung mit dieser Vorstellung neben $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ freies Fe^{+2} .

Für diese Deutung der Gesamtvorgänge im System $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}^+$ spricht auch die Tatsache, daß das komplexe Kation erst im Laufe einiger Minuten langsam sich bildet. Die Ursache liegt in der vorgelagerten, in ihrem Reaktionscharakter nicht-ionogenen Komplex- und Ringzerstörung, mit welcher auch der hohe H_2O_2 -Verbrauch in bester Übereinstimmung steht.

b) Umsetzung mit FeCl_3 .

Für die weitere Überprüfung der Vorstellung schien vor allem die Untersuchung der direkten Oxydation mit Fe^{+3} wesentlich, zumal für die Darstellung der Salze des komplexen Kations H_2O_2 als primäres Oxydationsreagens offensichtlich wegen des Mitentstehens anderer Produkte ausschied.

Bei der Überprüfung der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit FeCl_3 , welches in wässriger Lösung durch Hydrolyse von vornherein sauer reagiert, ließ sich der schon bei der H_2O_2 -Umsetzung als Teilschritt angenommene Reaktionsablauf nach



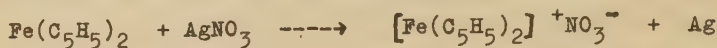
sofort quantitativ gut gesichert belegen. 98,3 % der verbrauchten Oxydationsleistung des Fe^{+3} , welches dabei in Fe^{+2} übergang, fanden sich im günstigsten Versuch als $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -kation wieder. Die Bestimmung des gebildeten Fe^{+2} zeigte damit gleichfalls gute Übereinstimmung. In einem zweiten wurden 93,7 % in entsprechender Weise belegt.

Trotz der in diesem Fall eindeutig übersehbaren Umsetzung des $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zu seinem Kation, die ohne störende Nebenreaktionen verläuft, bot das Mitvorliegen von Fe^{+2} in dessen Lösung doch wiederum für die gewünschte Salzdarstellung ein vorerst nicht überwindbares Hindernis. Zudem zeigte sich, daß ein einfaches Einengen zur Trockne bei Vorliegen von neutraler Reaktion bereits zur Zerstörung und Zersetzung erhoffter einfacher Kationssalze führte, ein Ergebnis, das auch bei Versuchen mit H_2O_2 -oxydiertem Kation bereits mehrfach erhalten worden war.

c) Umsetzung von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$
 $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ mit AgNO_3 .

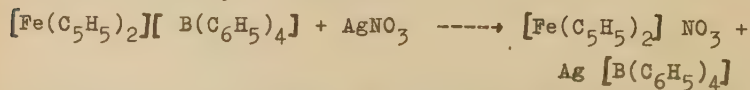
In dem Bestreben, ein Oxydationsmittel zu finden, welches Fe^{+2} weder als direktes noch als indirektes Folgeprodukt neben $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ entstehen lassen würde, wurde schließlich auch noch Ag^+ in Form von AgNO_3 -Lösung eingesetzt.

Die Hoffnung auf eine einfache Oxydationsreaktion gemäß



wurde wie bei H_2O_2 wiederum enttäuscht. In glatt verlaufender Reaktion fiel zwar quantitativ Silber aus, die nähere Untersuchung der blauroten Kationlösung ergab jedoch neben $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ auch freies Fe^{+2} und zusätzlich noch freies Fe^{+3} . Unter formaler Zugrundelegung der obigen Gleichung waren nur 31,2 % der verbrauchten Oxydationsleistung des Ag^+ , welches dabei in Ag^0 übergegangen war, als komplexes Kation belegbar. Da offensichtlich damit auch hier wieder Nebenreaktionen unter oxydativer Ringabspaltung abliefen, welche zur gleichzeitigen Bildung von freiem Fe^{+2} und Fe^{+3} in der komplexen Kationlösung führten, wurden die Versuche zur Darstellung reiner Salze von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ auf diesem Wege nicht weiter fortgeführt.

Aussichtsreich erschien jedoch im Zusammenhang mit den Versuchen am Silber noch eine andere Möglichkeit. Das silbergraue, zur Bestimmung des komplexen Kations bereits mehrfach verwendete Tetraphenylborat $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ zeigte sich in Aceton mit blauer Farbe löslich. Damit war eine doppelte Umsetzung mit AgNO_3 im Sinne von



vielleicht denkbar, zumal $\text{Ag} [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ als schwerlösliches Produkt die Verschiebung des Gleichgewichts versprach.

Versuche ließen erkennen, daß das komplexe Tetraphenylborat bereits nach kürzerer Zeit unter Grünfärbung in dem Keton einer langsamen, wohl unter Rückbildung von ungeladenem

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ verlaufenden Veränderung unterlag. Die Zugabe von AgNO_3 führte zwar wieder zu einer rein blauen Kationfarbe, auch $\text{Ag}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ fiel quantitativ aus, der nach dem Abtrennen des Niederschlages im Wasserstrahlpumpenvakuum vorsichtigst zur Trockne eingeengte, bereits wieder grünlich verfärbte Rückstand ließ sich jedoch nur noch teilweise in Methanol lösen. Ein einfaches, lösliches Nitrat des Komplexions war auf diesem Wege nicht erhältlich.

d) Oxydationsversuche mit Halogenen.

α. Umsetzung mit Jod.

Entsprechend der Tatsache, daß die bisher bekannten schwerlöslichen Salze des Ferriciniumkations alle großvolumige Anionen aufwiesen, schienen auch Oxydationsversuche mit Jod ganz aussichtsreich. Ähnliche Überlegungen mochten schon früher einen russischen Arbeitskreis¹²⁾ bewegt haben, als er Oxydationsreaktionen mit diesem Halogen angestellt hatte. Unsere Umsetzung von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit J_2 erfolgte in ätherischer Lösung im Molverhältnis 1:1 und lieferte einen schwarzen kristallinen Niederschlag, der sich in Aceton mit grünlicher Farbe löste. Aus Isopropanol konnte er zu feinen schwarzen Nadeln umkristallisiert werden, die sich als gut beständig erwiesen. Ein Sublimationsversuch im Hochvakuum bei 60° zeigte, daß sich an der Gefäßwand eine in geringer Verteilung leicht grünliche, bei stärkerer Konzentration tief schwarze Substanz ab-

setzte, während sich der größere Teil des Produktes, vermutlich unter Zersetzung, in die angeschlossene Kühlfalle verflüchtigte. Für die Zusammensetzung der gut reproduzierbaren, feinnadeligen kristallinen Verbindung ergab sich eine Formel zu etwa $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{J}_4$. Dieses Ergebnis weicht von der Feststellung des russischen Arbeitskreises ab, der bei Umkristallisation aus Aceton ein Polyjodid der Formel $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{J}_6$ fand und angab, daß ein Unter- oder Überschuß von Jod in jedem Fall zum gleichen Produkt führe.

A. Umsetzung mit Brom.

Auch hierüber lagen bereits Ergebnisse der russischen Forscher vor¹²⁾. Während jedoch von diesen Chloroform oder Dioxan als Reaktionsmedium verwandt worden war, erfolgte nunmehr die Umsetzung von Brom mit $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ im Molverhältnis 1:1 in ätherischer Lösung. Wie schon von diesen beschrieben, wurde eine braune kristalline Substanz erhalten, die in Wasser unter rotblauer Färbung teilweise löslich war. Ein dunkelgrüner Niederschlag war hingegen beobachtet worden, als Miller und Mitarbeiter¹⁾ bei den ersten Arbeiten an $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ noch selbst Br_2 in CCl_4 zur Oxydation eingesetzt hatten. Bei nachfolgenden Lösungsversuchen mit Wasser erhielten sie daraus ebenfalls die für das Vorliegen von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ charakteristische Blaufärbung. Der bei den eigenen Versuchen erhaltene braune kristalline Niederschlag löste sich in Aceton mit grüner Farbe; ein gleichzeitiges Vorliegen von rotblauem

$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -kation und unter Rückbildung entstandenem gelben $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ war demnach anzunehmen. Bei zahlreichen Umkristallisationsversuchen mit Isopropanol, tert. Butanol, Methanol, Aceton, Tetrahydrofuran und Äther resultierten stets mehr oder weniger rot-violette, bisweilen auch grüne Lösungen, die jedoch nach dem Einengen zur Trockne oder auch bei Tiefkühlung nie das erhoffte reine $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{Br}$ ergaben.

γ. Umsetzung mit Chlor.

Angesichts des Mißlingens aller bisherigen Versuche, lag die Vorstellung nahe, daß vielleicht ein lösungsmittelfreies Arbeiten bessere Ergebnisse bringen könnte. Ein mit Spuren Cl_2 beladener N_2 -Strom wurde hierzu bei Zimmertemperatur über $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ geleitet, das auch sofort die Farbe des komplexen Kations annahm. Nach Absublimation von unverändert gebliebenem Ferrocen im Hochvakuum zeigte sich jedoch, daß als Rückstand größtenteils nur Zersetzungsprodukte im Sublimationsgefäß vorlagen. Es war allerdings nebenbei auch die charakteristische Farbe des $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -kations am festen Rückstand zu beobachten. Die Isolierung des reinen Chlorids gelang nicht.

e) Oxydation mit Sauerstoff in Gegenwart von Halogeniden der 3. und 5. Hauptgruppe.

Eine grundsätzlich neue Methodik wurde nunmehr aufgegriffen, als $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Gegenwart von wasserfreien Halogeniden des Aluminiums, Bors, Arsens, Antimons und Wismuts in organischen Solventien mit Sauerstoff behandelt wurde. Dabei lag die Überlegung zugrunde, daß aus Halogeniden wie AlCl_3 , BF_3 oder auch SbCl_3 und BiCl_3 großvolumige, wohl wieder zur Schwerlöslichkeit führende Anionen des Typs $[\text{MeHal}_4]^-$ resultieren könnten und zugleich O_2 ein genügend mildes Oxydans für das ungeladene komplexe Metallorganyl darstellen würde. Die wässerige Phase, die sich bisher für alle Isolierungsversuche von leichtlöslichen Salzen des Kations als ausgesprochen ungeeignet erwiesen hatte, ließ sich damit zugleich umgehen.

α . Ferricinium-tetrachloroaluminat.

Die Versuche wurden mit AlCl_3 begonnen. Seine Fähigkeit zur Komplexbildung mit aromatischen Systemen, zu denen nach seinem substitutiven Verhalten auch $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ gehört, und die AlCl_3 im übrigen auch zum katalytischen Schlüssel bei der Darstellung der Sechsringaromaten-metall-komplexe vom Typ des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ hatten werden lassen, versprochen am ehesten Erfolg. Nicht zuletzt hatte sich auch bei der Synthese desselben im System

$\text{CrCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6/\text{AlCl}_3/\text{Al}$ als stabiles Endprodukt das gelbe $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{AlCl}_4$ ergeben.

Bei der experimentellen Versuchsdurchführung wurde $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und AlCl_3 in abs. Äther gelöst und nunmehr peinlichst getrocknetes O_2 in mäßigem Strom eingeleitet. Bald färbte sich die orange Lösung grün, dann allmählich dunkel und nach einstündiger Behandlung hatte sich bereits ein schöner, dunkelblauer kristalliner Niederschlag abgesetzt. Er wurde unter N_2 auf einer Fritte abgetrennt und mit Äther von noch anhaftendem $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ frei gewaschen. Das Filtrat verblieb dann farblos. Die Analyse ergab, daß das erhoffte Di-cyclopentadienyl-eisen (III)-tetrachloro-aluminat $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{AlCl}_4$ vorlag.

Das mittels der neuen Methode nunmehr leicht und in vorzüglicher Ausbeute mit über 90% zugänglich gewordene bisher unbekannte Komplexsalz ist erstmals in Wasser leicht löslich. Während in neutralem H_2O teilweise Zersetzung zu beobachten ist, tritt in salzsaurem Medium kein Zerfall des Kations mehr ein. Im Methanol und Aceton ist es gleichfalls mit blauer Farbe gut löslich, desgleichen in Tetrahydrofuran. Aus letzterem kann es durch Zugabe von Äther wieder ausgefällt werden. An Luft ist $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{AlCl}_4$ sehr hygroskopisch und zerfließt bei längerem Stehen zu einer blauen Lösung. Im Schlenkrohr kann es ohne Zersetzung über lange Zeit aufbewahrt werden.

β. Ferricinium-tetrafluoborat.

Die an Luft noch immer unbefriedigende Stabilität des Tetrachloroaluminats führte zu Versuchen mit BF_3 , dessen Anion BF_4^- kationische Komplexverbindungen bevorzugt beständig macht. Es ist zudem nicht mehr feuchtigkeitsempfindlich.

So wurde zunächst Borfluoridätherat dargestellt und dieses in Lösung dann mit $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ im Molverhältnis 2:1 unter Durchleiten von O_2 zur Reaktion gebracht. Im Gegensatz zu den Erfahrungen bei AlCl_3 konnte hier nach 1-stdg. Einleiten von Sauerstoff erst eine geringe Dunkelfärbung der Lösung beobachtet werden. Nach fünfstündiger Behandlung hatte sich allmählich ein blauer Niederschlag in geringer Menge abgeschieden. Er erwies sich bei der Analyse als das erwartete Tetrafluoborat $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{BF}_4$. Offensichtlich erfolgt die Bildung von BF_4^- aus BF_3 , welches als Ätherat wesentlich stabiler ist als $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, nur unter wesentlich größeren Schwierigkeiten und nur in geringerer Ausbeute, da das Salz nur zu etwa 45 % aus ungeladenem $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ erhältlich war, obwohl die Oxydationszeit bis auf 6 Std. ausgedehnt wurde.

Das Tetrafluoborat, dessen Entstehung wohl auf einem ganz ähnlichen Weg erfolgen dürfte wie bei AlCl_3 , bietet gegenüber dem zuvor beschriebenen Tetrachloroaluminat entscheidende Vorteile. Das in wunderschönen blauen Kristallen anfallende Produkt ist an Luft nicht mehr zerfließlich und völlig beständig. Zudem ist es in Wasser leicht löslich, sodaß damit die nachfolgende Untersuchung des Verhaltens des komplexen Ferricinium-

kations in wässriger Phase ermöglicht wurde. Während es in Aceton und Methanol ähnlich gut löslich ist wie $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{AlCl}_4$, gelingt dies in Tetrahydrofuran kaum noch.

Das besonders gut beständige und in großer Reinheit erhältliche Salz bot auch die Gelegenheit, das magnetische Verhalten des komplexen Kations nochmals zu überprüfen. Schon früher waren für dieses bei der Untersuchung von Ferricinium-Pikrat $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7]^{3)}$ auf der magnetischen Waage 2,26 Bohr'sche Magnetonen ermittelt worden, sodaß ein sehr erhebliches Mitvorliegen eines Bahnmoments zu folgern war. Für das vorliegende eine ungepaarte Elektron des paramagnetischen Kations sollten bei reinem Spinmoment nur 1,73 Bohr'sche Magnetonen gefunden werden. Die Messung ergab für

$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{BF}_4$ mit molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi_{\text{Mol}}^{294^\circ\text{K}} = +(2620 \pm 40) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{190^\circ\text{K}} = +(3980 \pm 50) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = +(9320 \pm 80) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

entsprechend 2,49 Bohr'schen Magnetonen im Mittel eine Bestätigung des starken Bahnmoments.

γ . Ferricinium-tetrachloroarsenat.

In der Folge wurde die Isolierung des $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -kations mittels anionischer Tetrahalogenokomplexe auch noch über

eine Einwirkung von O_2 auf $Fe(C_5H_5)_2$ und die Trichloride der 5. Hauptgruppe versucht.

Zunächst wurde hierzu PCl_3 in Diäthyläther eingesetzt. Es ließ sich jedoch selbst nach Tagen keinerlei Niederschlag ausfällen. Nur eine leichte Verfärbung konnte beobachtet werden.

Beim Übergang auf $AsCl_3$ gelang es jedoch immerhin bereits nach 6-stg. Einleiten und mehrtägigem Stehenlassen der dunkel gewordenen Lösung, wieder in Spuren ein blaues Produkt zu fassen, das in Wasser mit blauer Farbe löslich war. Wenn auch seine minimale Menge eine Analyse nicht zuließ, so darf doch entsprechend den nachfolgenden Ergebnissen am Antimon das Vorliegen von $[Fe(C_5H_5)_2] AsCl_4$ mit großer Sicherheit darin angenommen werden.

6. Ferricinium-tetrachloroantimonat.

Bei entsprechender Behandlung von $SbCl_3$ und $Fe(C_5H_5)_2$ mit O_2 über mehrere Stunden kristallisierte nach dem Stehen über Nacht bereits wieder in einer für die Analyse ausreichenden Menge ein blaues Salz aus, das sich als $[Fe(C_5H_5)_2] SbCl_4$ erwies. Die Ausbeute lag bei 5 % und war damit wesentlich höher als bei Arsen.

7. Ferricinium-tetrachlorowismutat.

Das aus den Ergebnissen As und Sb bereits zu entnehmende Ansteigen der Tendenz zur Bildung des Kations und Stabilisierung

als Tetrachlorometallat bestätigte sich in ganz überraschendem Umfang bei den abschließenden Versuchen mit BiCl_3 . Hier zeigte sich, daß $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bereits ohne Mitwirkung von O_2 und auch unter peinlichstem N_2 -Schutz durch BiCl_3 zum Kation oxydiert wird und als schwer lösliches blaues $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{BiCl}_4$ in über 70 %iger Ausbeute anfällt. Eine Formulierung der Reaktion erscheint erst möglich, wenn der Verbleib des durch Halogenabzug vermutlich entstehenden Bi-Metalls völlig geklärt ist.

3. Zur Frage des Reaktionsablaufs.

Die neu aufgefundene elegante Darstellungsmethode für Ferriciumsalze ließ auch die Frage nach der Entstehungsreaktion und dem Mechanismus derselben als recht interessant erscheinen, da hieraus vielleicht Erkenntnisse für weitere Umsetzungen an $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ gewonnen werden konnten. Eine gewisse Klärung des noch unübersichtlichen Reaktionsablaufs war zu erhoffen, wenn es gelang, den Verbleib und die Rolle des die Oxydation leistenden Sauerstoffs analytisch gesichert festzulegen. Vor allem schien es dabei wesentlich, ob die O_2 -Molekel mit zwei oder vier Oxydationsäquivalenten in die Reaktion einging. Zu diesem Zweck wurde in zwei Versuchen eine aus einer O_2 -Bombe entnommene und mittels Gasbürette bestimmte Menge Sauerstoff nach Trocknung über konz. H_2SO_4 und P_2O_5 langsam unter Rühren in die mit $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und AlCl_3 versehene ätherische Lösung eingeleitet. Der absorbierte Sauerstoff und die nach

Stehenlassen über Nacht erhaltene Menge an $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{AlCl}_4$ wurden dann bestimmt. Auffällig war dabei die Beobachtung, daß die Absorptionsfreudigkeit der Lösung mit der durch sie hindurchgeleiteten O_2 -Menge parallel anstieg; zu Beginn des Einleitens war oft kaum eine Absorption festzustellen.

Eine Überprüfung und Gegenüberstellung der bei der Umsetzung absorbierten O_2 -Mengen und des dabei erhaltenen Oxydationsprodukts zeigte bei zwei Ansätzen die folgenden Ergebnisse: Im 1. Versuch konnten durch 0,0058 Mol absorbiertes O_2 0,015 Mol $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{AlCl}_4$ erhalten werden. Dies entsprach in etwa einem Übergang von O^0 nach O^{-1} . Beim 2. Versuch wurde hingegen durch 0,00064 Mol O_2 mit 0,00198 Mol $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{AlCl}_4$ wesentlich mehr Oxydationsprodukt gewonnen, so daß hier pro O_2 -Molekel etwa 3 Elektronen aufgenommen wurden.

Es war dabei nicht zu übersehen, daß die für diese Versuche getroffene apparative Anordnung einige Wünsche offen ließ und sicherlich etliche Fehlerquellen in sich barg. So herrschte z.B. vom Reaktionskolben über das mit P_2O_5 gefüllte U-Rohr und die mit konz. H_2SO_4 gefüllte Waschflasche zur Gasbürette hin ein gewisses Druckgefälle, das beim Durchleiten des Sauerstoffs in umgekehrter Richtung erst überwunden werden mußte. Auch die Löslichkeit desselben in Äther blieb unbewertet.

Vorsichtshalber wurde überprüft, ob etwa $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit AlCl_3 in Abwesenheit von O_2 bereits allein in ätherischer Lösung eine Reaktion eingeht. Ein über 6 Tage unter N_2 geführter Versuch ergab keinerlei Umsetzung.

Auch eine eventuelle oxydative teilweise Zerstörung des $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ während des Einleitens von O_2 in einer möglichen Sekundärreaktion war noch auszuschließen. So wurde nach vollzogener Teiloxydation sowohl das nicht oxydierte wie auch das in Form des Kationsalzes vorliegende Ferrocen bestimmt. Diese Untersuchungen wurden zunächst am BF_3 -Ätherat/Ferrocen-system durchgeführt, das allerdings wegen der besonders langsam verlaufenden Umsetzung zu $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{BF}_4$ nicht für eine quantitative Sauerstoffbestimmung geeignet war. Die analytische Überprüfung der insgesamt aufgefundenen Ferrocenmengen zeigte, daß lediglich 6,14 % an eingesetztem Metallorganyl nicht mehr als Komplex zu belegen waren. Im anschließend untersuchten $\text{AlCl}_3/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -System ergab sich sogar nur ein Fehlbetrag von 0,68 % hierfür. Insgesamt dürfte damit wohl eine oxydative Ferrocenzerstörung als Fehlerquelle bei der Ermittlung des $\text{O}_2/ [\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Verhältnisses ausscheiden. Im Hinblick auf dieses selbst scheint daher angesichts der bereits zuvor erwähnten experimentellen Ergebnisse und insbesondere des 2. Versuches die Annahme eines Überganges von Sauerstoff der Oxydationszahl 0 in solchen der Oxydationszahl -2 als wesentlich wahrscheinlicher wie ein solcher nach -1.

In der Folge wurde noch versucht, den Verbleib des Sauerstoffs im Reaktionssystem festzustellen. Hierzu wurde das AlCl_3 -System herangezogen, das wegen der rascheren Umsetzung und der einfacher auszuführenden Al- und Cl-Analysen vorteilhafter schien. Schon früher war nach dem Abtrennen des gebildeten Komplexsalzes beim Einengen der Lösung bis fast

zur Trockne, die sich nie ganz erreichen ließ, neben sich abscheidendem gelbem $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ eine blaue zähflüssige Lösung beobachtet worden, die vielleicht näheren Aufschluß gab. Es gelang, ca. 2 ml dieses Reaktionsgutes zu isolieren. Eine auffallende Kristallisationsneigung bei tieferen Temperaturen sowie ein Trocknungsversuch im Hochvakuum, der kaum eine Gewichtsverminderung mehr brachte, führten zur Vermutung, vielleicht eine einheitliche Verbindung vorliegen zu haben. Eine Analyse mit der aus der Differenz errechneten Sauerstoffmenge zeigte eine Gesamtzusammensetzung von etwa

$$\text{Al}:\text{Fe}:\text{Cl}:\text{C}:\text{H}:\text{O} = 2:0,08 : 6,95 : 10,42 : 23 : 3,2$$

Es ließ sich zeigen, daß der an sich nur sehr geringe Fe-Gehalt auf mitvorliegendes $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -kation in dem zähflüssigen Produkt zurückzuführen war, das damit wohl als Verunreinigung betrachtet werden durfte. Korrigierte man die prozentualen Anteile der einzelnen Elemente unter Ausschluß des $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Anteils unter besonderer Berücksichtigung der damit sich auch vermindernenden C-H-Werte, so verschoben sich die Atomverhältnisse nach

$$\text{Al} : \text{Cl} : \text{C} : \text{H} : \text{O} = 2 : 7,2 : 9,5 : 22,1 : 2,8$$

Der Versuch, nun mit Hilfe IR-spektroskopischer Untersuchungen nähere Aussagen über dieses Produkt zu erhalten, bestätigte lediglich das schon aus der Analyse zu entnehmende vorwiegende Vorliegen eines Ätherats neben aromatischen C-H-Absorptionsbanden, für die wahrscheinlich das $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -kation verantwortlich sein dürfte. Weitere Schlüsse waren daraus nicht zu ziehen.

Im Sinne einer allerdings erst durch weitere Untersuchungen zu bestätigenden Hypothese liegt die Vorstellung nahe, daß die durch die Bildung von AlCl_4 -Anion wohl intermediär auftretenden AlCl_2 -Bruchstücke mit dem reduzierten Sauerstoff zu bisher nicht aufgefundenen und wohl auch nicht leicht fassbaren Produkten reagieren.

Für das Ingangkommen der Oxydation liegt die Vorstellung einer Ätherperoxydbildung nahe. Ein Versuch, bei dem zunächst 2 Stunden lang ein Sauerstoffstrom in eine ätherische AlCl_3 -Lösung eingeleitet und diese dann mit ätherischer $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Lösung unter N_2 -Schutz vereinigt worden war, ließ jedoch noch nach Tagen keinerlei Komplexsalz entstehen. Dies spricht daher wohl zunächst gegen diese Möglichkeit.

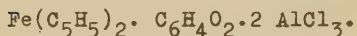
Nachdem die Untersuchungen im AlCl_3 -System keine befriedigenden Ergebnisse gebracht hatten, wurden nochmals Versuche im BF_3 -System unternommen. Nach erfolgter Oxydation des Ferrocens und Abtrennung seines Komplexsalzes wurde der Äther abgedampft und das nicht oxydierte Metallorganyl absublimiert. Dabei hinterblieb sehr viel dunkelgrüner Rückstand. Seine Aufarbeitung ergab eine grüne amorphe Substanz, die Bar, Fluor und Eisen enthielt. Ihre IR-spektroskopische Untersuchungen ließen jedoch keine weiteren Aussagen zu.

a. Oxydation mit p-Benzochinon.

In der Behandlung des $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit p-Benzochinon in Gegenwart von AlCl_3 in ätherischer Lösung schien sich ein anderes

oxydatives Verfahren anzubieten, das vielleicht leichter faßbare Nebenprodukte erwarten ließ.

Es wurde deshalb eine ätherische p-Benzochinonlösung unter N_2 -Schutz in eine ebensolche von $Fe(C_5H_5)_2$ und $AlCl_3$ eingetropfen gelassen, wobei sich sofort ein blauer Niederschlag ausschied, der in der Farbe dem zu erwartenden Komplexsalz gleich, sich aber in seinen Reaktionen deutlich davon unterschied. So zersetzte er sich in Wasser, in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Petroläther war er selbst beim Erhitzen gänzlich unlöslich. Sehr gut löste er sich dagegen in Methanol. An Luft hellte er sich unter Zersetzung auf. Seine Analyse entsprach etwa der Formel

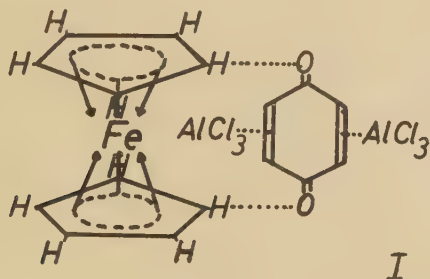


In weiteren Versuchen zeigte sich dann, daß der Endpunkt der Reaktion bei genügend langsamer Zugabe der p-Benzochinonlösung an dem überstehenden, durch überschüssiges Benzochinon gelb gefärbten Solvens auch gut zu erkennen war.

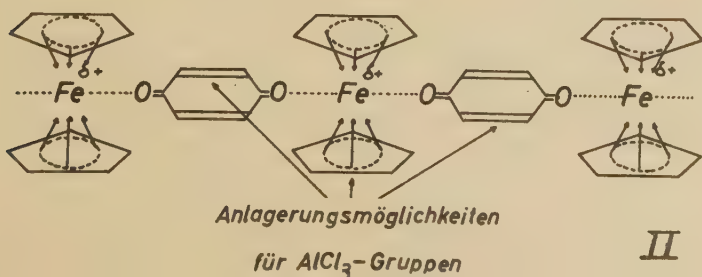
Das Strukturproblem dieser Verbindung, die sich erst unter Mithilfe des $AlCl_3$ bildet und eine überraschende Stabilität aufweist, scheint nunmehr recht interessant.

Bei der Betrachtung ihres IR-Spektrums fällt auf, daß die für p-Chinon bei 1669 und 1656/cm zu erwartenden C=O-Absorptionsbanden nach 1524 und 1497/cm verschoben sind. Damit muß auf eine Wechselwirkung des Elektronensystems der beiden C=O-Gruppen mit weiteren Komponenten geschlossen werden.

Es wäre nun denkbar, daß sich an die beiden Doppelbindungen des Chinonringes je ein AlCl_3 -Molekül anlagert, während die beiden C_5H_5 -Ringe im Ferrocen über zwei H-Atome mit den Sauerstoffatomen des p-Chinons in Wechselwirkung treten. Dann würde eine Art von "Chinhydron"-Anlagerungsverbindung im Sinne des Strukturvorschlags I zu erwarten sein.



Es wäre jedoch andererseits fast eher noch an einen Aufbau der Verbindung im Sinne des Vorschlags II zu denken, bei dem dann p-Chinon-Molekeln Brückenfunktionen zwischen dadurch bereits stark positivierten Ferrocenkernen ausüben. Die blaue Farbe des Komplexes wäre damit gut verständlich. In diesem Fall sind für die AlCl_3 -Molekeln dann Anlagerungen an C_5H_5 -Ringe oder auch die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen des Chinons zu diskutieren.



Weitere Untersuchungen werden diese Strukturvorschläge erst klären und beweisen müssen.

4. Über das Verhalten von Ferriciniumhydroxyd.

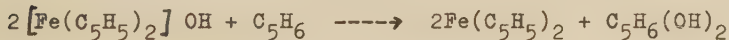
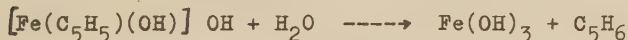
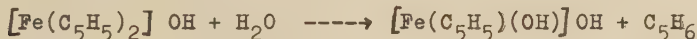
Nachdem in dem besonders gut handzuhabenden und an Luft stabilen Tetrafluorborat $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{BF}_4$ ein ohne Sekundärreaktionen des Anions wasserlösliches Salz zur Verfügung stand, wurde schließlich noch die Frage nach dem Verhalten des $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -kations in alkalischer Lösung aufgegriffen. Das frisch dargestellte analysenreine Produkt wurde hierzu unter N_2 langsam mit 0,1 n-NaOH versetzt. Nach sofortiger Lösung war die allmähliche Ausfällung eines gelben, flockigen Niederschlags zu erkennen, die am Äquivalenzpunkt vollständig war. Im Überschuß dann noch zugesetztes NaOH war im Filtrat wieder quantitativ zurücktitrierbar.

Das dabei entstandene gelbliche $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{OH}$, das offensichtlich eine sehr schwache Base darstellt, wurde sorgfältig gewaschen und nach Trocknung der Sublimation unterworfen. Es ließ sich über 60 % des eingesetzten und als Hydroxyd gefällten $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -kations als ungeladenes $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ dabei isolieren. Die offensichtlich sehr leicht und rasch erfolgende Reduktion des Kations in der Base bestätigte sich auch bei einem anschließenden, wesentlich schonender durchgeführten Versuch. Hierzu wurde $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{OH}$ in alkalisch wässriger Lösung mit Benzol unter Schütteln

behandelt. Es ließen sich dabei fast genau 50 % des eingesetzten Kations als reduziertes $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ extrahieren und isolieren. In der wässerigen Phase fanden sich stets erhebliche Mengen freies Fe^{+3} und etwas Fe^{+2} . Das für einen zunächst angenommenen Redoxvorgang gemäß



zu erwartende H_2O_2 konnte nicht festgestellt werden. Als reduktive Komponente muß daher wohl aus der komplexen Bindung zum Metall abgespaltenes C_5H_5 bzw. daraus durch Hydrolyse entstehendes C_5H_6 wirken. Die Freisetzung von C_5H_5 wäre verständlich im Sinne einer langsamen Abdrängung durch OH^- und Entstehung von energetisch bevorzugtem $\text{Fe}(\text{OH})_2$ oder $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Die nachfolgenden Umsetzungsmöglichkeiten versuchen ein solches Geschehen zu skizzieren.

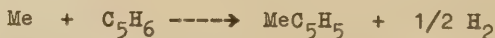


Eine Aufklärung des zweifellos sehr verwickelten Reaktionsablaufs darf wohl erst nach Isolierung der organischen Sekundärprodukte erhofft werden. Die Labilität der freien Base $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{OH}$ ist jedoch bereits aus den vorliegenden Untersuchungen zu folgern. Sie dürfte in ihrem Gegensatz zu dem sehr stabilen $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{OH}$ in der nicht mehr ideal edelgaskonfigurierten Metallschale des Ferricinium-kations $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ begründet sein.

II. Alkali-cyclopentadienyle des Li, Rb und Cs.

Das erste bekanntgewordene Alkalicyclopentadienyl stellt das von Thiele¹³⁾ 1901 beschriebene weiße KC_5H_5 dar, das er durch Umsetzen von Kalium mit dem freien Kohlenwasserstoff in benzolischer Lösung erhielt. Die Entdeckung des $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, die zur raschen Entwicklung der Aromaten-Metall-Komplexe führte, verhalf den Alkali-cyclopentadienylen, vorzugsweise denen des Li, Na und K, zur besonderen Bedeutung, da sie wegen ihrer Löslichkeit und bequemen Darstellungsweise in geeigneten Medien Umsetzungen gemäß

$$x \text{ Alkali-C}_5\text{H}_5 + \text{MeHal}_x \longrightarrow \text{Me}(\text{C}_5\text{H}_5)_x + x \text{ Alkali-Hal}$$
gestatten. Diese ermöglichen eine Fülle von Reaktionen und Synthesen. Im eigenen Arbeitskreis¹⁴⁾ wurden bei anfänglichen Untersuchungen alle Alkali-cyclopentadienyle außer Francium durch Umsetzen der Metalle mit freiem C_5H_6 in flüsigem NH_3 dargestellt. In der Zwischenzeit sind sie in geeigneten Lösungsmitteln bequemer zugänglich zu einem gewohnten Ausgangsprodukt für weitere Synthesen geworden. Unter Ausnützung der großen Reaktivität der Alkalimetalle ist die nach



verlaufende Umsetzung die übliche Darstellungsweise für alle Alkalicyclopentadienyle, die sich lediglich in der Wahl des Reaktionsmediums wegen der zunehmend polareren Struktur und der damit verbundenen schwereren Löslichkeit der Alkali-cyclopentadienyle unterscheidet. Im Verlauf der ergänzenden

Untersuchungen ergab sich die überraschende Feststellung, daß sämtliche Alkalicyclopentadienyle, wenn auch unter teilweiser Zersetzung, sublimierbar sind und dann einheitlich im Temperaturbereich von ca. 240-280° als rein weiße kristalline Verbindungen erhalten werden können.

1. LiC_5H_5 .

LiC_5H_5 war bezüglich der Darstellung insofern eine Ausnahme, als es bisher als nur durch Umsetzung von Butyl-Li mit C_5H_6 ¹⁵⁾ erhältlich beschrieben war. Versuche, durch direkte Reaktion des Metalls mit dem Kohlenwasserstoff zum Metallorganyl zu gelangen, verliefen in Äther und Benzol völlig ergebnislos, führten jedoch in THF zum gewünschten Erfolg. Es fiel aus diesem als meist rötliches kristallines, durch adsorptiv gebundenen Äther nicht ganz reines Produkt an. Analytisch sauber konnte es durch Umkristallisieren in THF und anschließendes Erhitzen im HV erhalten werden, wobei bei 90-100° die Ätherabspaltung rasch vollständig wurde und ab 265° farbloses kristallines Metallorganyl absublimierte.

2. RbC_5H_5 .

Das in der üblichen Weise gemäß



umgesetzte Metall ist bereits so reaktionsfähig, daß es unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels mit dem Cyclopentadien reagiert. Die quantitative Umsetzung wird jedoch meist durch oberflächlich gebildetes unlösliches RbC_5H_5 verhindert. So konnte in Diäthyläther selbst nach 22stündigem Kochen am Rückfluß noch metallisches Rb aufgefunden werden, während in Benzol die Umsetzung nach 2 Std. überraschenderweise bereits quantitativ war. Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich THF, in dem zwar bei beginnender Reaktion in der Kälte das gebildete RbC_5H_5 rasch ausfiel; durch Aufheizen zum Rückfluß konnte jedoch innerhalb kürzester Zeit das Metallorganyl in Lösung gebracht und die Umsetzung beendet werden.

Das aus THF im CO_2 /Methanol-Kältebad als Diätherat anfallende farblose feinnadelige Metallorganyl spaltet im Hochvakuum bei R.T. fast den gesamten Äther ab und sublimiert zwischen $265\text{--}280^\circ$ in farblosen Kristallen unter teilweiser Zersetzung des Rückstandes. RbC_5H_5 ist in unpolaren Lösungsmitteln wie Petroläther, im übrigen auch in Benzol gänzlich unlöslich, in Äther fast unlöslich.

3. CsC_5H_5 .

Die zur Darstellung des CsC_5H_5 unternommenen Untersuchungen brachten im wesentlichen dieselben Ergebnisse, wie sie bei den Arbeiten am RbC_5H_5 erhalten worden waren. Die nach



in THF durchgeführte Reaktion setzte sofort nach dem Zu-

tropfenlassen des Cyclopentadiens ein. Das gebildete Metallorganyl schied sich in Form eines weißen Niederschlags ab, der sich unter Rückflußwärme in eine klare rötliche Lösung überführen ließ, aus der dann im CO_2 /Methanol-Kältebad das CsC_5H_5 als Diätherat in rosa gefärbten Nadeln quantitativ erhalten werden konnte. Überraschend war die analoge Umsetzung in Äther, die praktisch vollkommen verlief, während sich in Benzol diesmal nur ein Teil des Metalls umsetzte.

Im Hochvakuum verwittern die feinen Nadeln des Diätherats bei R.T. unter Abspaltung des Äthers. Ab ca. $240-270^\circ$ läßt sich rein farbloses kristallines CsC_5H_5 unter teilweiser Zersetzung wieder absublimieren. Hinsichtlich seiner Löslichkeit schließt sich CsC_5H_5 erwartungsgemäß an sein niederes Homologes RbC_5H_5 an und ist in wenig polaren Lösungsmitteln einschließlich Diäthyläther gänzlich unlöslich.

4. Infrarotspektroskopische Untersuchungen.

Die bemerkenswerten Ergebnisse, daß sämtliche Alkali-cyclopentadienyle im gleichen Temperaturbereich sublimieren, ließen weitere Aussagen bezüglich der Struktur und Bindung besonders wünschenswert erscheinen, zumal bisher noch kein sublimierbares Alkali-organyl bekannt geworden ist. Die hierzu unternommenen IR-spektroskopischen Untersuchungen mit NaCl- und CsBr-Prismen versprachen am ehesten einen tieferen Einblick und zeigten folgende charakteristische Absorptionsbanden:

(In Nujol/Hostaflon aufgeschlämmt)

LiC_5H_5	RbC_5H_5	CsC_5H_5
3048/cm	3030/cm	3021/cm
2906	-	-
1742	-	-
-	1639	1613
-	-	1494
-	-	1438
-	1264	-
1110	-	-
1003 _{ss}	1011 _{ss}	1019 _{ss}
-	-	1008
-	898 _s	-
746 _{ss}	716 _m	707 _m
-	696	-
-	669	668
662	665	-
538	-	-

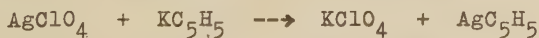
Die Verschiebung der CH-Deformationsschwingung von 746/cm bei LiC_5H_5 nach 716/cm bzw. 707/cm bei RbC_5H_5 bzw. CsC_5H_5 deutet ebenso wie das nahezu vollständige Verschwinden der CC-Valenzschwingung um 1100/cm auf eine Zunahme des salzartigen Charakters in dieser Richtung. Auch lassen die starken CH-Deformationsbanden bei (1003, 1011, 1008/cm) auf das Vorliegen eines symmetrisierten C_5H_5 -Ringes schließen²⁶⁾. Des weiteren wird bei LiC_5H_5 bei 538/cm eine sehr intensive Absorptionsbande beobachtet, die einer Li-C-Valenzschwingung zugeordnet wurde²⁷⁾. Die Lage dieser Bande erlaubt ferner den Schluß, daß im Falle des LiC_5H_5 eine nicht-lokalisierte

σ -Bindung vom Metall zum Ringliganden vorliegt. Insgesamt darf man für die Cyclopentadienyle der Alkalimetalle eine pentagonal prismatische Struktur annehmen, wobei vom Lithium zum Cäsium der kovalente Bindungsanteil immer mehr zugunsten eines ionogenen abnimmt.

III. Versuche zur Darstellung von Silber (I)-cyclopentadienyl. ----- -----

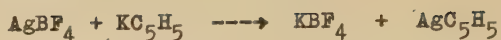
In der Reihe der Cyclopentadienyl-metall-verbindungen ist vom Silber bisher noch kein Derivat bekannt. Zwar berichtete Thiele¹⁶⁾ von der Fällbarkeit des Ag^+ und Cu^+ durch C_5H_6 in wässerig-alkalisch-~~ammoniakalischer~~ Lösung, er führte jedoch keine sichernden analytischen Befunde an. Das Problem, ob es vielleicht nicht doch möglich sei, ein AgC_5H_5 zu erhalten, dessen Molekelgestalt und Bindungsverhältnisse im Rahmen dieser Arbeit von besonderem Interesse wären, ließ entsprechende Versuche wünschenswert erscheinen.

Anfängliche Ansätze galten der Ausnützung einer durch Bildung eines schwerlöslichen Salzes vielleicht bevorzugten Reaktion nach



in Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran und Benzol. Photochemische Effekte wurden dabei durch Abdecken der verwendeten Gefäße mit schwarzem Papier möglichst ausgeschlossen. Die Versuche scheiterten jedoch an der Reduktion des Ag^+ zu kolloidalem Silber. Die durch das erst kürzlich leichter zugänglich gewordene wasserfreie Silbersalz $\text{AgBF}_4^{17a)}$ im selben Sinn denkbare

Umsetzung nach



in Äther verlief unter Reduktion des Metalls ebenso ergebnislos, im Filtrat konnte kein Silber nachgewiesen werden.

Angesichts des völligen Versagens, des sonst oftmals bewährten doppelten Umsetzungsprinzips schien die bevorzugte Bildungstendenz des Wassers noch eine Möglichkeit zu bieten. Vielleicht gelang es, das schwarze Ag_2O mit dem aciden Wasserstoff enthaltenden Cyclopentadien in einem geeigneten Solvens unter Wasserabspaltung, die durch Zusatz eines wassererntziehenden Mittels noch gefördert und begünstigt werden sollte, zur Bildung des AgC_5H_5 zu zwingen. Zu diesem Zweck wurde Ag_2O mit C_5H_6 in Tetrahydrofuran und Benzol unter Zusatz von P_2O_5 zur Umsetzung gebracht. Um eine eventuelle Reaktion besser erkennen zu können, wurden in Parallelversuchen die beiden Komponenten ohne P_2O_5 eingesetzt. Eine Untersuchung der verschiedenen erhaltenen Lösungen ließ Unterschiede erkennen. So nahm z.B. das mit P_2O_5 versetzte THF eine merklich tiefere goldgelbe Farbe an als das ohne P_2O_5 zur Reaktion gebrachte Gemisch. Im Falle des Benzols konnte sogar eine intensiv grüne Lösung erhalten werden, während das ohne Trocknungsmittel verwendete nur goldgelb gefärbt war. In keinem der isolierten Endprodukte konnte jedoch Silber gefunden werden.

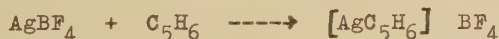
Die durchgeführten Versuche, von denen nur die charakteristischsten erwähnt sind, scheinen an Zahl zu gering, um eine endgültige Aussage zur Frage der Existenz eines AgC_5H_5 bereits machen zu können. Daß bis heute diese Verbindung nicht erhalten wurde, könnte jedoch unseres Erachtens mit den vollbe-

setzten 4d-Zuständen des Metalls zusammenhängen, die zur stabilisierenden $d\pi-p\pi$ -Bindung demgemäß nicht mehr zur Verfügung stehen. Darüber hinaus könnte eine negative Überlappung zwischen den 4d-orbitalen des Silbers und den π -orbitalen des $C_5H_5^-$ eine Abstoßung erzeugen, die ein nur sehr unbeständiges AgC_5H_5 gerade noch gestattet oder ganz verhindert.

1. Silber-cyclopentadien-tetrafluoborat.

Im Zusammenhang mit dem nach einer einfachen Methode^{17b)} heute zugänglichen wasserfreien $AgBF_4$ wurde auch von mehreren Komplexen dieses Silbersalzes mit Benzol, Mesitylen, Cycloheptatrien usw. berichtet, die im wesentlichen durch direktes Zusammengeben der Komponenten erhalten werden konnten, Unabhängig davon war in eigenen Versuchen, angeregt durch die "reduzierende Kraft" des KC_5H_5 in den vorher beschriebenen Versuchen, bald die Frage nach der Wirkungsweise des reinen Cyclopentadiens auf ein stabiles, in organischen Solventien lösliches Silbersalz aufgetaucht.

Gemäß



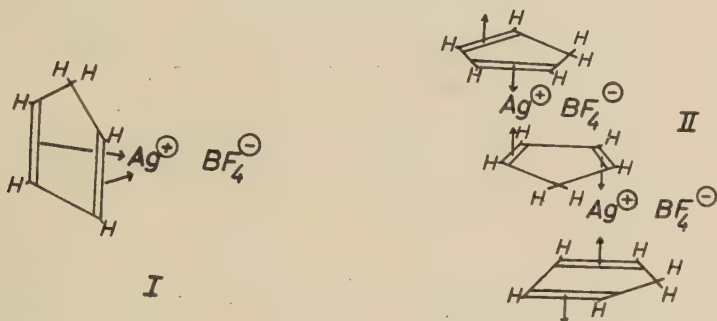
wurde nun durch Versetzen einer ätherischen $AgBF_4$ -Lösung mit Cyclopentadien in der Tat weißes $[AgC_5H_6]BF_4$ in glatter Reaktion erhalten. Der Komplex begann sich allerdings schon nach 10 Min. grau zu verfärben und hatte nach 3 Std. eine bräunliche Farbe angenommen.

Weitere Versuche in anderen Medien wie Pentan scheiterten an der Unlöslichkeit des Silbersalzes, während in Äthylenchlorid eine sehr schnelle Zersetzung der zunächst gebildeten Verbindung zu beobachten war. Ein Gemisch von THF und Diäthyläther, das durch größere Löslichkeit des AgBF_4 eine günstigere Ausbeute versprach, erwies sich im Gegenteil als besonders ungeeignet; beim Zugeben des C_5H_6 konnten nur braune Zersetzungs- bzw. Polymerisationsprodukte beobachtet werden.

Der Komplex $[\text{AgC}_5\text{H}_6]\text{BF}_4$ ist sehr feuchtigkeitsempfindlich und wenig beständig. An Luft wird er rasch schmutziggelblich und zerfließt alsdann. Näheren Aufschluß über Struktur und Bindungsverhältnisse gibt ein von einer Aufschlammung des $[\text{AgC}_5\text{H}_6]\text{BF}_4$ in Nujol/Hostaflon aufgenommenes IR-spektrum, in dem sich bei $1524/\text{cm}$ eine intensive Bande findet, die einer konjugierten, π -gebundenen $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung zuzuordnen ist. Die Anwesenheit des BF_4^- ist durch eine alle anderen Banden überdeckende, besonders breite Absorption im Bereich von 1123 bis $952/\text{cm}$ zu erkennen.

Zur Deutung der Komplexverbindung bieten sich Strukturvorschläge wie I oder II an. Dabei dürfte jedoch II vorzuziehen sein, da es der gestreckten sp -Hybridbindung des Ag^+ , die bevorzugt auftritt, gerecht werden würde. Im Falle des Vorschlages I sollte darüber hinaus wohl sicher um $2800/\text{cm}$ eine

intensive CH-Valenzfrequenz beobachtet werden können, die jedoch nicht in Erscheinung tritt.



2. Versuche zur Darstellung eines $[(C_6H_5)_4C_4Ag]BF_4$.

W. Hübel und E.H. Braye^{18a)} berichten vor einiger Zeit über die Auffindung eines $Fe(CO)_3(C_6H_5C_2C_6H_5)_2$, das sie durch Umsetzung von Diphenylacetylen (Tolan) mit $[Fe(CO)_4]_3$ erhalten hatten. Für dieses konnte inzwischen die Struktur eines Tetraphenyl-cyclobutadien- $Fe(CO)_3$ röntgenographisch gesichert werden^{18b)}. Diese Mitteilung regte zu analogen Versuchen beim Silber an, zumal dieses als Ag^+ in Verbindung mit einem geeigneten stabilisierenden Anion Π -Komplexe zu bilden vermag. Im $AgBF_4$ schien ein solches Salz vorzuliegen.

In einem Gemisch von Oktan und Benzol wurden nun Diphenylacetylen und $AgBF_4$ eingesetzt und im Sinne der erwarteten Umsetzung



am Rückfluß zur Reaktion gebracht. Das hierbei in geringer

Menge erhaltene weiße Produkt enthielt wohl Silber, jedoch war durch das IR-Spektrum das Vorliegen der angestrebten Verbindung bald auszuschließen. Weitere Versuche wurden daher zwecks Anwendung höherer Reaktionstemperaturen im Bombenrohr unternommen, da dann die Bildung des Tetraphenyl-cyclobutadiens wahrscheinlicher erschien.

Beim Herausnehmen des Einschlußröhrchen aus dem Schutzmantel ließen sich einige lange farblose, vom nichtgelösten AgBF_4 deutlich zu unterscheidende Nadeln beobachten, die am Licht etwas nachdunkelten und damit einen Gehalt an Silber anzeigten. Ihre Aufarbeitung und Analyse erwies sich jedoch insofern als schwierig, als sie - zu wenig für eine Silberanalyse -, auch überaus feuchtigkeitsempfindlich nicht einmal eine CH-Bestimmung ermöglichten. Somit schieden sichernde analytische Befunde aus. Die auf Grund des IR-Spektrums gewonnenen Aussagen ergeben folgendes Bild:

Die bei $2000/\text{cm}$ schwach auftretende Bande ist wohl einer in Tolan ursprünglich nur Raman-aktiven $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung zuzuordnen. Deswegen dürfte der Grundkörper des Acetylens noch erhalten sein. Beide Ringe sind jedoch nicht mehr identisch. Während einer voll seinen aromatischen Charakter bewahrt hat, wie typische Phenylbanden bei $715, 729$ und $1440/\text{cm}$ beweisen, erfährt der andere eine teilweise Beanspruchung seiner 6π -Elektronen durch koordinative Bindung an das Silber ($1466/\text{cm}$, komplex geb. konjugiertes $\text{C}=\text{C}$) unter gleichzeitiger Ausprägung einer isolierten Doppelbindung ($1623, 1642/\text{cm}$). Mögliche Verbindungen wie Hexaphenylbenzol, Diphenylacetylen und Tetraphenyl-cyclobutadien sind auf Grund des Spektrums auszuschließen.

In einer besonders breiten Bande von 1123 bis 952/cm gibt sich das BF_4^- -Anion wieder zu erkennen.

Das Produkt erwies sich nach dem IR-Spektrum mit dem aus dem Gemisch von Oktan und Benzol am Rückfluß erhaltenen nachträglich als völlig identisch.

3. Silber-cyclohexadien (1,3)-tetrafluorborat.

Sofort nach der Darstellung des vorstehend beschriebenen $[\text{Ag C}_5\text{H}_6] \text{BF}_4$ waren Untersuchungen begonnen worden, die entsprechende Verbindung auch mit Cyclohexadien -1,3 zu erhalten. Der auf dieselbe Weise zu erwartende Komplex konnte auch gemäß



durch Zusammengeben der Komponenten rein weiß aus Äther ausgefällt werden. Versuche, in anderen Lösungsmitteln bessere Ausbeuten zu erzielen, wurden bald aufgegeben, da die untersuchten Solventien teils im Lösungsvermögen dem Äther nachstanden, teils zu reaktiv waren.

$[\text{AgC}_6\text{H}_8] \text{BF}_4$ ist stabiler als $[\text{AgC}_5\text{H}_6] \text{BF}_4$ und färbt sich im Schlenkrohr aufbewahrt erst nach Wochen bräunlich. In wenig polaren Lösungsmitteln wie Benzol, auch in Petroläther, ist der Komplex sehr schlecht löslich, etwas besser in Äther, gut in Wasser. An Luft zerfließt er zu einer durch Silberabscheidung schmutzig farbenen Flüssigkeit.

Im IR-Spektrum ist die für konjugierte C=C-Doppelbindungen zu fordernde Absorptionsbande von 1600/cm deutlich erkennbar

ins langwellige Gebiet nach 1524/cm verschoben, wodurch die für eine Wechselwirkung π -Bindung-Silberatom geforderte Erniedrigung von 70-80 Wellenzahlen¹⁹⁾ voll erreicht wird. Ein analoger Strukturtyp wie bei $[\text{AgC}_5\text{H}_6] \text{BF}_4$ dürfte demgemäß auch hier anzunehmen sein.

4. Zur Frage von Cyclopentadienylverbindungen des ----- Kupfers. -----

Versuche zur Darstellung von stabilen Organo-derivaten des Kupfers, von denen es noch relativ wenige gibt, sind lange Zeit ohne Erfolg geblieben. So ist die Existenz eines kurzlebigen, flüchtigen Methylkupfers nur durch einen Kupferspiegel zu beweisen, der beim Überleiten von Methylchlorid über Kupfer bei 250-300° entsteht. Bei der Alkylierung von Kupfer-I-jodid mit Äthylmagnesiumbromid konnte eine Lösung erhalten werden, die noch nach Stunden Kupfer abschied. Leider beständiges weißes Kupferphenyl CuC_6H_5 bildet sich in 60 %iger Ausbeute bei der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Kupfer-I-jodid. Jedoch zersetzt sich das erhaltene Metallorganyl bereits bei 80° zu Diphenyl und Kupfer. Verbindungen des Kupfers mit Acetylen und Äthylen haben anderen Charakter und sind polymer.

Hinsichtlich seines Atombaus nimmt das Kupfer eine Sonderstellung zwischen den Elementen mit normalem Elektronenaufbau und den Übergangsmetallen ein. In seiner einwertigen Form ist es weder ein typisches Übergangsmetall, noch ähnelt es besonders den stark elektropositiven Alkalimetallen. So kann auch Kupferphenyl CuC_6H_5 einerseits noch in etwa als

salzartige Substanz betrachtet werden wie z.B. Natriumphenyl NaC_6H_5 , andererseits läßt es sich als, wenn auch anscheinend hochpolymere, kovalente Verbindung ansehen, die sich Quecksilberdiphenyl im Charakter etwas nähert.

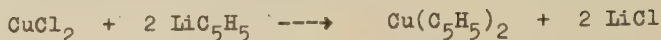
In der Reihe der Cyclopentadienyl-metallverbindungen ist bis jetzt nur das von Wilkinson²⁰⁾ dargestellte $\text{CuC}_5\text{H}_5\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bekannt, das durch Eintropfenlassen von Triäthylphosphin in eine Suspension von Kupfer-I-oxyd in Cyclopentadien und Petroläther entsteht. Es sublimiert bei 60° im Vakuum in Form von weißen Nadeln, die bei $127-128^\circ$ schmelzen. Bemerkenswert sind das Infrarot- und Ultraviolett-Spektrum, die in verschiedenen Beziehungen von den π -gebundenen sandwich-Verbindungen abweichen und mehr jenen des $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ gleichen.

Schon einmal war vor einiger Zeit im eigenen Arbeitskreis versucht worden²¹⁾, dem aufgefundenen dimeren $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCd}]_2$ ein analoges elektronenisosteres monomeres $\text{C}_5\text{H}_5\text{CuCo}$ an die Seite zu stellen. Der aussichtsreichste Weg schien eine Substituierung des Halogens im CuCOCl durch den C_5H_5 -Rest, die zuerst in Form von NaC_5H_5 , später mit dem milder wirkenden $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ bei tiefen Temperaturen versucht wurde und, ohne ein $\text{C}_5\text{H}_5\text{CuCo}$ erhalten zu können, immerhin den Beweis erbrachten, daß Kupfer zeitweise an Cyclopentadien gebunden vorgelegen haben mußte.

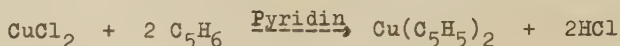
In der vorliegenden Arbeit resultierte die Fragestellung nach einer Cyclopentadienylverbindung des Kupfers aus den Versuchen an den Alkali-cyclopentadienylen, die als ionogene Verbindungen, entsprechend der Stellung des Kupfers in der ersten

Nebengruppe des Periodensystems, erneut auf die eventuelle Existenz eines CuC_5H_5 hinwiesen.

Die sich zunächst anbietende Umsetzung nach



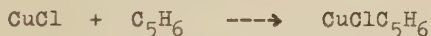
in Äther führte schon beim Zutropfenlassen des LiC_5H_5 zu einem so intensiven, sich schnell vergrößernden Kupferspiegel an der Gefäßwand des Kolbens, daß auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet wurde. Aussichtsreicher schien eine mildere Reaktion, die ohne stark reduzierend wirkende Komponente gemäß



in einem geeigneten Lösungsmittel, vielleicht durch die Abspaltung von HCl aus dem aciden Wasserstoff enthaltenden Cyclopentadien und dem nicht sehr stabilen, wasserfreien Kupfer-II-chlorid, bei Entfernung des HCl aus einem eventuellen Gleichgewicht mittels Pyridin, die Bildung eines CuC_5H_5 oder $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ermöglichen sollte. Bereits beim Zugabe des Pyridins entstand jedoch sofort eine schwerlösliche türkisfarbene, hellblaue Substanz, deren IR-Spektrum das Vorliegen eines Cyclopentadienyl-komplexes ausschloß. Sie war so stabil, daß selbst durch 4 stündiges Erhitzen am Rückfluß keine Reaktion im erwünschten Sinn erzwungen werden konnte. Der vermutlich erhaltene Pyridinkomplex $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{Pyr.}$ fand insofern eine gewisse Bestätigung, als er in der Farbe und in der Abspaltung des Pyridins bei ca. 135° im Hochvakuum mit dem schon früher beschriebenen Komplex übereinstimmte. Als bei der weiteren Aufarbeitung des Filtrats ein geringer, grüner Kupfer enthaltender

schmelzflüssiger Rückstand verblieb, der sich bald unter Dunkel-
färbung zersetzte, wurde eine Umsetzung mit dem weniger stark
komplexbildenden Diäthylamin versucht. Beim Zugeben des Amins
bildete sich im Gegensatz zum Pyridin eine klare Lösung, aus
der jedoch nach zweimaligem Umkristallisieren in THF wiederum
nur ein ebenfalls durch IR-spektroskopische Untersuchungen
bewiesenes weißes kristallines Addukt des Amins an CuCl_2 im
 CO_2 /Methanol-Kältebad erhalten wurde.

Eine weitere Möglichkeit einer schonenden Umsetzung bot sich
in einer photolytischen Reaktion an, bei der daran gedacht war,
 C_5H_6 im Sinne von



zur Reaktion zu zwingen. Eine katalytische Menge Quecksilber
sollte dabei günstig wirken. Der in THF durchgeführte Versuch,
bei dem 7 Stunden lang die Komponenten mit UV-Licht bestrahlt
wurden, verlief völlig ergebnislos, ebenso ein weiterer, der
ohne Quecksilber angesetzt wurde. In beiden Fällen fand sich
das eingesetzte unlösliche Kupfer-I-chlorid ohne organischen
Anteil, und die aus dem **eingeeengten** Filtrat erhaltenen zer-
fließlichen gelblichen Kristalle waren an Menge so gering, daß
weitere Untersuchungen unmöglich waren.

Nachdem im Rückstand Kupfer nachgewiesen werden konnte, wurden
noch größere Ansätze durchgeführt, um die Ausbeute an den
Kristallen zu steigern. Da die gefundenen Mengen an denselben
praktisch unverändert blieben, wurde die Vorstellung, hier
ein vielleicht durch eine Nebenreaktion gebildetes CuClC_5H_6
zu erhalten, schließlich aufgegeben.

Auch eine Umsetzung von Kupfer-I-chlorid mit Dicyclopentadien schien einer Untersuchung wert. Möglicherweise erfolgte bei höheren Temperaturen in Gegenwart des Metallhalogenids eine Monomerisierung des $(C_5H_6)_2$, die dann zum gesuchten Metallorganyl führen konnte. Als sich beim Übergießen von Kupfer-I-chlorid mit Dicyclopentadien mit deutlicher Wärmetönung eine Reaktion anzeigte, schien dies zunächst hoffnungsvoll. Aus der noch heiß filtrierten Lösung konnte eine weiße langnadelige Substanz isoliert werden, die organischer Natur war und zudem Kupfer und Chlor enthielt.

Im wesentlichen standen zwei Verbindungen zur Diskussion: Einerseits konnte, wie oben erhofft, sich ein CuC_5H_5 gebildet haben, andererseits war auch eine Anlagerung von $CuCl$ an Dicyclopentadien wegen der sofort einsetzenden Reaktion denkbar. Eine Analyse ergab, daß sämtliche Werte zwischen den berechneten der beiden möglichen Verbindungen lagen. Sie näherten sich mehr denen des $Cu(C_5H_6)_2Cl$. Das zur weiteren Strukturaufklärung herangezogene IR-Spektrum bestätigte durch eine Absorptionsbande von $1466/cm$ die angenommene Wechselwirkung einer $C=C$ -Doppelbindung mit dem Kupfer zum π -Komplex, zeigte aber auch das Vorliegen von konjugierten $C=C$ -Doppelbindungen ($1607/cm$) an. Bemühungen, aus den erhaltenen Analyseergebnissen eine dem IR-Spektrum gerechtwerdende neue Verbindung aufzufinden, blieben erfolglos. In einem weiteren Versuch, der klären sollte, ob sich die nadelförmige Substanz nicht auch durch Umsetzen von $CuCl$ in C_5H_6 erhalten ließ, war keinerlei Reaktion des $CuCl$ mit dem frisch destillierten

monomeren Cyclopentadien mehr festzustellen. Selbst nach 6-stündigem Erhitzen am Rückfluß ließ sich keinerlei Metall enthaltendes Produkt isolieren, erst beim Zugabe von THF und weiterem Erhitzen fiel ein solches zuletzt in äußerst geringer Menge an.

Diese unbefriedigenden Ergebnisse bezüglich eines Cyclopentadienyl-kupfer-komplexes führten schließlich nochmals zur Ausgangsreaktion



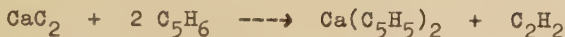
zurück. Ein Austausch des LiC_5H_5 gegen das neu aufgefundene $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{ THF}$ schien zu neuen Hoffnungen zu berechtigen, zumal bei der in THF durchgeführten Umsetzung keine Kupferabscheidung mehr zu beobachten war. Aus der klaren Lösung fiel noch in der Siedehitze eine gelbe amorphe Substanz aus, deren Analyse jedoch im wesentlichen das Verhältnis der eingesetzten Komponenten wiedergab und nur auf ein teilumgesetztes Gemisch von CuCl_2 und $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ schließen ließ. Der Versuch, mit Hilfe IR-spektroskopischer Untersuchungen genaueren Einblick zu gewinnen, um eingehendere Aussagen machen zu können, blieb vergeblich.

IV. Cyclopentadienyle des Ca, Sr und Ba.

Die metallorganischen Verbindungen der II. Hauptgruppe zeigen in ihren Eigenschaften höchst eindrucksvolle Unterschiede, die sich besonders in der Reaktivität ausdrücken und direkt parallel zur Elektronegativität laufen. Die größte Abstufung ist wohl zwischen Mg, dessen Alkyl- und Arylmagnesiumhalogenide als Grignardverbindungen besondere Bedeutung erlangt haben, und Ca zu finden. Ihre wichtige Rolle in der präparativen Chemie verdanken die Grignardverbindungen hauptsächlich dem Umstand, daß sie einerseits bei billigerer Darstellungsmöglichkeit kaum reaktionsträger als die alkalimetallorganischen Verbindungen sind und andererseits sich stabiler gegenüber Luftsauerstoff zeigen. Hinsichtlich ihres charakteristischen Merkmals, der Basizität, schließen sich an die Alkalimetalle eng die Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba an. Die aus der Verwandtschaft zum Mg einerseits und zu den Alkalimetallen andererseits zu erwartende Anzahl von metallorganischen Verbindungen des Ca, Sr und Ba tritt dagegen völlig zurück.

So konnte bis jetzt noch kein einfaches organisches Derivat dieser Metalle isoliert werden. Erst in letzter Zeit²²⁾ gelang es, Calcium-, Strontium- und Barium-Dimethyl durch Umsetzung der Metalle in Pyridin mit Methyljodid und anschließende Extraktion mit reinstem Pyridin in über 95%iger

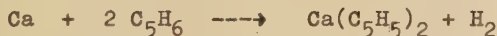
Reinheit zu erhalten. Ebenso war in einer kurzen Notiz²³⁾ erwähnt worden, daß sich $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ als weiße Substanz erhalten läßt, wenn man nach



Calciumcarbid mit freiem Acetylen umgesetzt. Weitere Eigenschaften waren dabei jedoch nicht angegeben.

1. Calcium-di-cyclopentadienyl. -----

Für die Darstellung des $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ konnte nun eine sehr gute und einfache Methode in der in der Wärme recht glatt verlaufenden Umsetzung des Metalls mit frisch destilliertem Cyclopentadien nach



in Tetrahydrofuran gefunden werden. Während in Diäthyläther und Benzol auch mit frischen Ca-Spänen keine Anzeichen einer Reaktion zu beobachten waren, setzte sich das Metall in diesem Solvens beim Erwärmen bereitwillig nahezu quantitativ um. Für den Start der Reaktion scheint ein gewisser Feuchtigkeitsgrad des Lösungsmittels von Bedeutung zu sein, eine Erscheinung, die auch bei der Darstellung von Grignardverbindungen zu beobachten ist. So verliefen trotz Aufheizen zum Rückfluß 2 Stunden bis zum Einsetzen der Reaktion, wenn

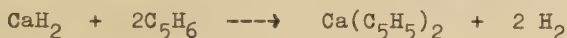
längere Zeit über Na am Rückfluß getrocknetes Tetrahydrofuran als Solvens Verwendung fand, während bei weiteren Umsetzungen in THF, das nur bei R.T. über Na getrocknet war, schon nach 15 Min. der Beginn der Reaktion zu beobachten war.

Nach 3-4 Stunden wurde beim Abziehen des klaren Filtrats ein etwas rötlich gefärbtes kristallines Produkt erhalten, welches nach 2-3 maligem Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran schließlich rein weiß anfiel. Das nach Analyse darin vorliegende Diätherat $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ist unter N_2 bei R.T. völlig stabil und kann unbedenklich lange Zeit im Schlenkrohr aufbewahrt werden. An Luft zeigt es seine Zersetzung sofort durch Rotfärbung an, während beim Trocknen im Hochvakuum eine allmähliche Abspaltung des Äthers erfolgt, die beim Erwärmen auf 110° rasch vollständig wird. Durch Erhitzen des Rohproduktes auf 265° konnte unter teilweiser Zersetzung unmittelbar analysenreines $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in farblosen Kristallen als Sublimat mit 61 %iger Ausbeute erhalten werden. Eine Resublimation bei 260° gelang stets nur unter erneuten starken Verlusten. Versetzt man das reine $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ oder das ätherfreie Rohprodukt wieder mit Äther, so bildet sich unter merklicher Wärmetönung das Diätherat zurück.

Die für die Synthese des $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^{7c)}$ vorzüglich anwendbare Methode, in der Gasphase bei erhöhter Temperatur das Metall direkt mit dem Cyclopentadien umzusetzen, veranlaßte zu analogen Versuchen beim Ca. Dabei konnte im Hochvakuum zwischen $350-400^\circ$ in geringer Menge ein weißes Sublimat erhalten werden, dessen IR-Spektrum und Metallanalyse das

erwartete $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bestätigten, jedoch war bald ersichtlich, daß dieses Verfahren, das beim Ca nur den Wert einer Bildungsweise hat, präparativ nicht in Frage kam.

Die weiter aufgefundene Möglichkeit der Darstellung des $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ aus CaH_2 und C_5H_6 , die nach



bei 400° gelingt, resultierte nachträglich aus den Bemühungen um die Auffindung des $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Als bei einer Umsetzung von CaH_2 mit Cyclopentadien im Hochvakuum im allmählich aufgeheizten Quarzrohr bei 340° eine nur als Hauch zu bezeichnende kristalline Abscheidung auftrat, war es offensichtlich, daß unter Umständen bei Verbesserung der Versuchsanordnung, diese vorerst nur als Bildungsweise zu bezeichnende Reaktion zur präparativen Methode werden konnte. Zwei Forderungen schienen Erfolg versprechend: Zum einen mußte durch Schaffung einer immer wieder neuen Oberfläche möglichst viel Hydrid reaktionsfähig gemacht werden, zum anderen mußte das eingesetzte C_5H_6 möglichst quantitativ mit dem Hydrid in Berührung kommen. Diese Voraussetzungen verwirklichte ein Reaktionsgefäß, das aus einer Steckfalle und einem Hülsenaufsatz bestand, der mit einem fast bis zum Boden reichenden Gaseinleitungsrohr und Kugelschliff-Rührer sowie einem Kernaufsatz versehen war. Die weiteren Versuche in der nunmehr verbesserten Anordnung zeigten, daß die Reaktion bei 340° einsetzt und bei 400° das Optimum der Um-

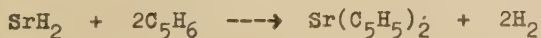
setzung erreicht wird. Zwar tritt hier schon wieder eine teilweise Zersetzung unter Schwarzfärbung des Reaktionsgutes auf, doch sublimiert gleichzeitig ein Teil des $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in schönen, meist grau-weißen Kristallen ab, die durch nochmalige Sublimation rein weiß erhalten werden. Bei noch höheren Temperaturen, z.B. über 450° , war die Zersetzung fast quantitativ. Der Rest des im Reaktionsgefäß verbliebenen $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wurde durch Herauslösen mit absol. N_2 -ges. THF vom CaH_2 getrennt und im CO_2 /Methanol-Kältebad als Diätherat zur Auskristallisation gebracht.

Versuche, das $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ unmittelbar durch einfache Sublimation aus dem dunkel gefärbten Reaktionsgemisch zu isolieren, scheiterten an der unter H_2 -Abspaltung verlaufenden Zersetzung. Ebenso blieb die erhoffte Umsetzung des Hydrids mit dem Cyclopentadien in Tetrahydrofuran nach der bequemen Rückflußmethode trotz 20stündigem Rühren ohne Erfolg.

2. Strontium-di-cyclopentadienyl.

Etwa gleichzeitig mit vorstehenden Arbeiten am $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ waren auch Schritte unternommen worden, erstmals die Di-cyclopentadienyl-Verbindung des Strontiums darzustellen. Hatte sich für die Darstellung von $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ eine ganze Reihe von Methoden auffinden lassen, so traten beim Strontium erheblich größere Hindernisse auf. Alle Versuche, das Metall etwa in feinsten Verteilung durch direkte Umsetzung mit dem freien Kohlenwasserstoff in organischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Benzol, Diäthyläther, Dimethyl-

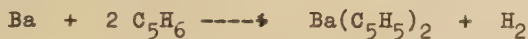
glykoläther in Reaktion zu bringen, scheiterten. Andererseits war, aus Beobachtungen vom Calcium her, zu erwarten, daß sich das Strontium mit dem Cyclopentadien in einem geeigneten Solvens, das eventuell gebildetes Sr-Organyl sofort zu lösen vermochte, zur Reaktion bringen ließ. Ein solches konnte schließlich in peinlichst wasserfreiem, gereinigten Dimethylformamid gefunden werden. Hier war beim unbedingt erforderlichen raschen Aufarbeiten durch Zugabe der 2-3 fachen Menge an Diäthyläther ein Addukt desselben mit $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ als Rohprodukt auszufallen. Dieses spaltete dann im Hochvakuum bei 250° das restliche Dimethylformamid ab und ergab bei Sublimationstemperaturen von $360-440^\circ$, die damit wesentlich höher als bei der Ca-Verbindung liegen, farbloses reines $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Wie wesentlich das sofortige rasche Aufarbeiten ist, zeigten Sublimationsversuche an mehrere Tage unter N_2 aufbewahrten Rohprodukten, die alle unter stärkster Zersetzung ohne Ergebnis verliefen; in einem einzigen Fall konnte etwas Sublimat beobachtet werden. Sehr erhebliche Verluste, die bei der Resublimation des $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ stets wieder auftreten, sind auch hier wieder unvermeidlich. Ein analoger Versuch wie beim Magnesium und Calcium, das freie Metall in Form von Spänen mit C_5H_6 im Hochvakuum umzusetzen, verlief bis zu Temperaturen von 600° völlig ergebnislos. Nicht so aussichtslos erschien es, als im Sinne der erhofften Reaktion



das Hydrid mit frisch destilliertem Cyclopentadien im allmählich aufgeheizten Reaktionsrohr umgesetzt wurde. Hier konnte bei 390° sehr wenig weißes Sublimat erhalten werden. Die Verwendung eines Reaktionsgefäßes an Stelle des Quarzrohres führte auch hier zum Erfolg. Allerdings ließ sich das gebildete $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ aus dem bei 400° umgesetzten SrH_2 nicht mehr durch Extraktion mit Tetrahydrofuran abtrennen, es mußte vielmehr wieder auf das bewährte polarere Dimethylformamid zurückgegriffen werden, aus dem dann nach Einengen zur Hälfte und Versetzen mit Diäthyläther das Metallorganyl als Rohprodukt ausfiel. Die weitere Isolierung des reinen $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ gelang wiederum durch Sublimation bei $360-440^{\circ}$, ohne allerdings die dabei auftretenden Verluste verhindern zu können.

3. Barium-di-cyclopentadienyl. -----

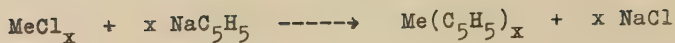
Ermutigt durch die Erfolge beim Calcium und Strontium schien uns die Auffindung des $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ nicht mehr allzu schwierig zu sein, doch ergaben sich gerade hier die größten Hindernisse. Anfängliche Versuche, blanke Ba-Metallspäne mit Cyclopentadien gemäß



in Lösungsmitteln wie THF, Dimethylglykoläther, Pyridin umzusetzen, mißlangen völlig. Unter Verwendung des bei Strontium bewährten Dimethylformamids als Reaktionsmedium konnte schon bald nach dem Eintropfen des Cyclopentadiens eine Gelbfärbung beobachtet werden, die rasch intensiver wurde und sich bis zum kräftigen Dunkelrot steigerte, jedoch fand sich beim Aufarbeiten der Lösung der größte Teil des Bariums nicht umgesetzt vor. Aus dem Filtrat schied sich beim Versetzen mit Äther ein oranger, an das Rohprodukt des $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ erinnernder Niederschlag ab, der so wenig war, daß dieses Solvens als ungeeignet wieder verlassen werden mußte.

Ein weiterer Versuch, in der Gasphase die beiden Komponenten umzusetzen, verlief wie beim Strontium trotz Temperatursteigerung auf 600° ergebnislos.

Die wegen ihrer weiten Anwendbarkeit innerhalb der metallorganischen Chemie der Cyclopentadienyle fast klassisch gewordene Reaktion nach



versprach wegen des nur geringen Unterschieds der Löslichkeiten von NaCl und BaCl₂, und vor allem wegen der Schwierigkeiten, ein geeignetes Solvens hierfür zu finden, keinen Erfolg. Eher ließ sich eine Übertragung dieser Reaktion unter Freisetzung des sich durch hohe Bildungswärme auszeichnenden molekularen Wasserstoffs erhoffen, der einerseits im BaH₂ heteropolar gebunden mehr elektronegativer Natur ist, andererseits im Cyclopentadien als relativ leicht abspaltbar acid vorliegt. Daher war eine Umsetzung zu versuchen, in der das Ba(C₅H₅)₂ nach



entstehen sollte, wie dies schon beim Strontium gelungen war. Die ersten in einem Quarzrohr durchgeführten Ansätze im Hochvakuum waren bei 350° durchaus ermutigend, da das starke Nachlassen des Hochvakuums mit dem gasförmigen C₅H₆ allein, welches sich nach der Berührung mit dem BaH₂ in einer mit CO₂/Methanol-Kältebad gekühlten Falle kondensierte, nicht zu erklären war. Es mußte also noch H₂ abgespalten worden sein, zudem war eine Vermehrung der Substanz deutlich wahrnehmbar. Bei einem weiteren einfachen Versuch, in dem ein Teil des Umsetzungsproduktes neben freiem BaH₂ angezündet wurde, brannte ersteres wie eine organische Substanz mit rußender Flamme. In einer Reihe von Versuchen, bei denen das Quarzrohr gegen ein eigens hierfür angefertigtes Reaktionsgefäß ausgetauscht worden war, fand sich dann, daß die günstigste Umsetzungs-

temperatur bei 400° liegt, während ein höherer Temperaturbereich wieder zu vermehrter Zersetzung führt. Die Abtrennung des $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ erfolgte durch Extraktion mit Dimethylformamid, das sich wie beim Strontium hierfür als günstigstes Solvens erwies. Das wenig lösliche Metallorganyl wurde mittels einer G_3 -Fritte als graues kristallines Rohprodukt isoliert. Der angestrebte Ersatz des Dimethylformamids durch ein weniger reaktives Lösungsmittel war wegen des äußerst schwer löslichen $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ nicht zu verwirklichen, ebenso blieben Extraktionsversuche mit Benzol, Äther und THF über 12 Stunden hinweg völlig ergebnislos. Die weitere Isolierung gelang durch Hochvakuumsublimation. Allerdings ließ sich rein weißes $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ unter größter Zersetzung nur mehr in so geringer Menge bei $420\text{--}460^{\circ}$ absublimentieren, daß das Vorliegen des Metallorganyls eben noch mittels IR-spektroskopischer Untersuchungen zu beweisen war.

Eine mögliche Umsetzung des BaH_2 mit C_5H_6 zum $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Dimethylformamid mußte entsprechend den negativ verlaufenden Versuchen ausgeschlossen werden. Weitere Bemühungen, die Darstellung in der Gasphase zur präparativen Methode auszubauen, scheiterten.

4. Infrarotspektroskopische Untersuchungen.

Alle drei Metall-di-cyclopentadienyle zeigen ausgesprochenen Salzcharakter und sind demgemäß mit Wasser augenblicklich zersetzlich. Die für die Aufklärung der Molekelgestalt herange-

zogene IR-spektroskopische Untersuchung zeigt folgende charakteristische IR-Banden:²⁵⁾ Des klareren Bildes wegen sind auch die des $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit aufgeführt.

(In Nujol/Hostaflon aufgeschlämmt)

$\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$
3063/cm m	3049/cm m	3054/cm m	3065/cm m
1629 m	1590 m	1616 m	1613 m
		1590 sh	
1428 w	1433 w	1433 w	1435 w
1364 m	1362 m	1362 m	1363 m
1108 w	1119 w	1119 w	-
1004 s	1006 s	1006 s	1009 s
891 w	889	891	891
799 ss	778 ss	758 ss	748 ss
758 ss	750 ss	744 ss	736 ss
524 m	-	-	-
441 m	-	-	-

Die Di-cyclopentadienyle des Ca, Sr und Ba schließen sich bezüglich der Spektren der C_5H_5 -Ringe eng an $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ an, sodaß weitgehend symmetrisierte Fünfringe vorliegen müssen. Ein wesentlicher Unterschied tritt jedoch bezüglich der Bindung derselben an das jeweilige Zentralmetall auf.

Deutet schon die Verschiebung der CH-Schwingung bei 799 und 758/cm $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ nach 748 bzw. 736/cm bei $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ auf eine Zunahme des salzartigen Charakters in dieser Richtung bei den Verbindungen hin²⁶⁾, so ergibt sich auch noch, daß bei

$\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bei 524 und 441/cm Banden, die dem Gesamtmolekülgerüst zuzuschreiben sind, erscheinen, während bei $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bis 270/cm keine vergleichbaren Absorptionen mehr auftreten. Die Bindung in letzteren muß also weitgehend ionogen sein. Aufgrund der IR-Spektren wie der Sublimierbarkeit, die erstmals bei Organylen dieser Metalle überhaupt auftritt, darf jedoch gleichwohl eine hochsymmetrische, dipollose ferrocenanaloge Molekelgestalt zumindest im Dampfzustand angenommen werden.

C. Experimenteller Teil

I. $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

a) NaC_5H_5 :

In einen 500 ml-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler mit Hg-Rückschlagventil und Tropftrichter versehen ist, gibt man 11,5 g (0,5 Mol) metallisches Na, das zuerst in Xylol durch Erhitzen und Schütteln zu einer sehr feinen Verteilung gebracht worden ist. Von einer Lösung aus 33 g (41,2 ml, 0,5 Mol) frisch destilliertem, monomeren Cyclopentadien in 200 ml absol. THF läßt man dann zunächst ca 5 ml und nach dem Einsetzen der Reaktion den Rest so zutropfen, daß stets ein kräftiger Rückfluß die exotherme Reaktion anzeigt. Nach Beendigung der Zugabe kocht man noch eine Stunde und gibt währenddessen nochmals 3 ml Cyclopentadien im Überschuß zu, bis sich alles Na gelöst hat. Die Umsetzung wird unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt.

b) FeCl_2 -Lösung:

In einen weiteren Dreihalskolben von 1 l Inhalt, der wie oben ausgestattet ist, gibt man 27,1 g (0,166 Mol) wasserfreies FeCl_3 in 150 ml absol. Tetrahydrofuran. Nach Erzeugung einer N_2 -Atmosphäre werden 5,2 g (0,092 Mol) Eisenpulver (Ferrum reductum) zugegeben, dann erhitzt man unter kräftigem Rühren so lange am Rückfluß, bis die gelbe Farbe des FeCl_3 nach etwa 3-4 Std. völlig verschwunden ist.

c) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

Nun wird die Na-Cyclopentadienyllösung wieder unter N_2 langsam zur Eisen-II-chlorid-Lösung gegeben und zwei Stunden unter Rühren am Rückfluß gehalten. Nach dem Abkühlen filtriert man, zieht den Rückstand vollkommen mit Tetrahydrofuran aus, vereinigt diese Auszüge mit dem Filtrat und dampft zur Trockne ein. Aus dem Rückstand gewinnt man $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ durch Sublimation im Hochvakuum bei 90° . Zur weiteren Reinigung werden die orangen Kristalle aus Methanol umkristallisiert und nochmals im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute: 40-42 g $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ entspr. 85-90 % d. Th.bez. auf NaC_5H_5 .

1. Bestimmung des $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Kations.

Bei den nachfolgenden Bestimmungen des $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -kations mit "Kalignost" erwies es sich als zweckmäßig, bei Raumtemperatur zu fällen. Eine 0,01 molare, wässrige $\text{Na} [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ -Lösung wurde hierzu tropfenweise bis zum schwachen Überschuß zur leicht sauren Lösung des komplexen Kations gegeben. Der Äquivalenzpunkt war am Ausflocken des Niederschlags zu erkennen. Nach einigen Minuten wurde die Fällung in einem G4-Filtertiegel gesammelt und im Exsiccator bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Die Wägung erfolgte nach etwa 12-14 Stunden. Ein längeres Warten war zu vermeiden, da dann stets langsame Zersetzung eintrat und ungeladenes $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ auskristallisierte. Die Größenordnung der Bestimmung lag zwischen 50-100 mg $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$.

2. Oxydationsreaktionen an $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

a) Oxydation mit H_2O_2 .

5 ml 30%iges H_2O_2 (p.a.) wurden in einen 250 ml Meßkolben gegeben und bis zur Marke mit dest. H_2O aufgefüllt. Nach längerem Schütteln wurde der Gehalt an H_2O_2 durch Titration mit einer n/10 Cer-IV-Sulfatlösung bestimmt.

Verbrauch: 61,25 ml n/10 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung = 104,17 mg H_2O_2
in 25 ml Lösung.

Weitere 25 ml der H_2O_2 -Lösung wurden in einem Scheidetrichter mit 1,5 ml 2 n H_2SO_4 versetzt und mit 1 g ($5,37 \cdot 10^{-3}$ Mol) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, gelöst in 30 ml Petroläther, 30 Min. lang geschüttelt. Dann wurde die wässrige Phase abgetrennt, und die ätherische, noch überschüssige $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ enthaltende Lösung mit dest. H_2O nachgewaschen. Die dichroitisch blauen wässrigen Lösungen wurden in einem 250 ml Meßkolben vereinigt und bis zur Marke mit dest. H_2O aufgefüllt. Davon wurden 50 ml abpipettiert, und $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ mit Kalignost und im Filtrat davon freies Fe^{++} als Oxyd bestimmt. Freies Fe^{+++} lag nicht vor. Eine Prüfung auf H_2O_2 mit Titanylsulfat fiel negativ aus.

Ergebnisse:

Eingesetzt: 104,17 mg H_2O_2 = 6,125 (mVal).

Gefunden: a) {45,0 mg $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ in 50 ml Lösung}

• 5 = 225,0 mg $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ =

24,87 mg komplexes Fe^{+++} entspr. 0,445 (mVal)

b) {11,7 mg Fe_2O_3 in 50 ml Lösung}. 5 = 58,5 mg

Fe_2O_3 = 40,917 mg als freies Fe^{++} .

Bei einem weiteren Versuch ergab sich:

Eingesetzt: 75,055 mg $\text{H}_2\text{O}_2 = 4,413 \text{ (mVal)}$.

Gefunden: a) 171,5 mg $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ in 250 ml Lösung = 18,96 mg komplexes Fe^{+++} entspr. 0,339 (mVal).

b) 37,5 mg Fe_2O_3 entspr. 26,23 mg Fe als freies Fe^{++} in 250 ml Lösung.

b) Oxydation mit FeCl_3 .

Einige Spatelspitzen FeCl_3 wurden in ca 30 ml dest. H_2O gelöst und mit 10 ml konz. HNO_3 versetzt. Nach Zusatz von 2 ml konz. H_2SO_4 wurde wieder zur Trockne eingedampft. Anschließend wurde mit 50 ml Wasser aufgenommen, die Lösung in einen 250 ml Meßkolben filtriert, aufgefüllt und der Gehalt bestimmt.

Ergebnisse:

Gehalt: 55,536 mg Fe^{+++} in 50 ml FeCl_3 -Lösung.

Eine Lösung von 1,4 g ($7,52 \cdot 10^{-3}$ Mol) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 30 ml Petroläther und 50 ml der FeCl_3 -Lösung wurden im Scheidetrichter 30 Min. geschüttelt, dann wurde die organische Phase abgetrennt, öfters nachgewaschen, und alle wässerigen Lösungen in einen 250 ml Meßkolben überführt und zu diesem Volumen aufgefüllt. Es fand sich:

Eingesetzt: 55,536 mg $\text{Fe}^{+++} = 0,9944 \text{ mVal}$ in 50 ml FeCl_3 -Lösung.

Gefunden: a) $\{49,40 \text{ mg } [\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] \text{ in } 25 \text{ ml Lösung}\} \cdot 10 = 494,0 \text{ mg } [\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] = 54,606 \text{ mg komplexes } \text{Fe}^{+++} \text{ entspr. } 0,977 \text{ mVal.}$

b) $\{8,5 \text{ mg } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ in } 25 \text{ ml Filtrat}\} \cdot 10 = 85,0 \text{ mg } \text{Fe}_2\text{O}_3 = 58,453 \text{ mg freies } \text{Fe}^{++}.$

Als Gesamteisen $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+ + \text{Fe}^{++}$ direkt bestimmt: 114,35 mg.

Als Gesamteisen $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+ + \text{Fe}^{++}$ als Summe gefunden:

113,059 mg.

Ein weiterer Versuch brachte folgende Ergebnisse:

Eingesetzt: 104,43 mg (1,87 mVal) Fe^{+++} in 50 ml FeCl_3 -Lösung.

Gefunden: a) $\{88,5 \text{ mg } [\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] \text{ in } 25 \text{ ml Lösung}\} \cdot 10 = 885,0 \text{ mg } [\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] = 97,825 \text{ mg komplexes } \text{Fe}^{+++} \text{ entspr. } 1,75 \text{ mVal.}$

b) $\{15,9 \text{ mg } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ in } 25 \text{ ml Filtrat}\} \cdot 10 = 159,0 \text{ mg } \text{Fe}_2\text{O}_3 = 111,21 \text{ mg freies } \text{Fe}^{+++}.$

Als Gesamteisen $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+ + \text{Fe}^{++}$ direkt bestimmt: 210,53 mg

Als Gesamteisen $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+ + \text{Fe}^{++}$ als Summe gefunden:

209,035 mg.

Der Unterschied zwischen den gefundenen Eisenwerten - in einem Fall liegt es als Fe^{++} , im andern Fall als $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ vor - sie müßten theoretisch gleich sein - führte zur Probe, ob $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ von FeCl_3 zerstört wird:

Jeweils 25 ml einer $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Lösung, die bei Fällung des $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ mit Kalignost 88,3 mg $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ergaben, wurden in einem Fall mit 25 ml einer FeCl_3 -Lösung,

welche 104,43 mg Fe^{+++} enthielt, versetzt, im zweiten Versuch ohne Zusatz stengelassen. Nach 45 Min. wurden beide mit Kalignost gefällt und bestimmt. Beide Ergebnisse stimmen genau überein, es wurden jeweils 88,3 mg $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ausgewogen. Demnach wird $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ von Fe^{+++} nicht oxydativ zerstört.

c) Oxydation mit AgNO_3 .

In einem 400 ml Becherglas wurden 478,1 mg (2,57 mMol) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und 337,7 mg (1,987 mMol) AgNO_3 mit 40 ml Wasser und 2 ml 2n H_2SO_4 übergossen. Fast sofort setzte eine Blaufärbung ein, die stetig intensiver wurde. Nach Ablauf der Oxydation wurde nach 12 Stunden vom Ungelösten durch einen A_2 -Filtertiegel abgetrennt. Der Rückstand von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und Ag wurde mit konz. HNO_3 gelöst, eingedampft und bestimmt.

Eingesetzt: 337,7 mg $\text{AgNO}_3 = 1,987 \text{ mVal.}$

Gefunden: a) 310,0 mg $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] = 34,60 \text{ mg}$
komplexes Fe^{+++} entspr. 0,619 mVal.

b) 64,0 mg $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 44,76 \text{ mg freies } \text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}.$

c) 92,5 mg $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 64,7 \text{ mg nicht umgesetztes}$

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2.$

Ag war quantitativ als Metall gefällt worden.

d) Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ mit AgNO_3 .

In einem Schlenkrohr wurden 921,3 mg $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ in 50 ml N_2 -gesättigtem Aceton unter N_2 gelöst. Schon nach einigen Sekunden färbte sich die blaue Lösung grünlich. Bei Zugabe der in 2 ml Wasser gelösten äquivalenten Menge (309,8 mg) AgNO_3 war wieder ein rein blauer Farbton zu erkennen. Es fiel sofort ein weißer Niederschlag aus. Von diesem wurde auf einer G_3 -Fritte abgetrennt und das Filtrat im Wasserstrahlpumpenvakuum sowie später im Hochvakuum bei Raumtemperatur (R.T.) eingedampft. Das eingesetzte Ag^+ war quantitativ als $\text{Ag}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ausgefallen; es ließ sich im Filtrat nicht mehr nachweisen. Beim Eindampfen des letzteren zeigte sich eine Zersetzung an. Die Lösung wurde grünlich. Der feste Rückstand enthielt zuletzt Kristalle von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ sowie violette und grünliche Beimengungen. Er wurde mit H_2O wieder aufgenommen. Neben mit enthaltenem $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$, welches als $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ausgefällt wurde, ließ sich in der Lösung freies Fe^{++} und Fe^{+++} nachweisen. Auch Extraktionsversuche am festen Rückstand mit Methanol führten zu keinem reinen $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{NO}_3$.

e) Oxydationsversuche mit Halogenen.

α . Oxydation mit Jod.

Eine Lösung von 930,1 mg (0,005 Mol) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 100 ml absol. Äther wurde in einen 500 ml Dreihalskolben gegeben,

der mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter versehen war. Dann wurde eine Lösung von 1,27 g (0,005 Mol) Jod in 50 ml absol. Äther langsam bei R.T. zugesetzt. Es schied sich ein kristallines, schwarzglänzendes Produkt ab, das in einer G₃-Fritte unter N₂ abgetrennt und mit Äther gewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Wasserstrahlvakuum wurden verschiedene Umkristallisationsversuche unternommen. In Methanol löste sich das Produkt beim Erhitzen mit grüner Farbe, um im Eisbad anschließend in Form schwarzer, sich verfilzender Nadeln wieder auszufallen. Mit Isopropanol wurde dieselbe Beobachtung gemacht, nur schien die dabei auftretende Zersetzung geringer zu sein und eine bessere Ausbeute zu bringen. Von Vorteil war es auch, in kleinen Anteilen umzukristallisieren.

Analyse:

[Fe(C₅H₅)₂] J₄: Berechnet: C : 17,312 % Gefunden: C : 19,03 %
H : 1,453 % H : 1,68 %
Fe: 8,05 % Fe: 8,81 %
J : 73,183 % J : 71,96 %

β. Oxydation mit Brom.

Die Bromierung erfolgte wie die Umsetzung mit Jod im vorhergegangenen Versuch. Zu 930,15 mg (0,005 Mol) Fe(C₅H₅)₂ in 100 ml abs. Äther wurde eine Lösung von 800 mg (0,005 Mol) Brom in 50 ml Äther langsam bei R.T. zutropfen gelassen. Der Niederschlag erwies sich als braune amorphe Substanz,

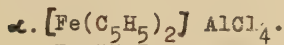
die sich in Methanol und Aceton mit grüner Farbe löste. Durch Eindampfen konnten keinerlei Kristallisationsprodukte daraus erhalten werden, es fiel nur ein blau und grün gefärbtes amorphes Gemenge an.

Derselbe Versuch in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel durchgeführt ergab eine dunkle braune Lösung. Das Tetrahydrofuran wurde bis auf ein Viertel seines Volumens im Wasserstrahlvakuum abgezogen und mit Äther überschichtet. Die Lösung trübte sich etwas. Nach dem Filtrieren durch eine G₃-Fritte blieb ein leichter Rückstand, dessen geringe Menge jedoch ein analytisches Aufarbeiten ausschloß. Im eingedampften Filtrat waren keine kristallinen Produkte zu beobachten.

γ. Oxydation mit Chlor.

Über ein Porzellanschiffchen mit ca. 1 g $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, welches sich in einem Glasrohr von 2 cm lichter Weite und 60 cm Länge befand, wurde ein kräftiger N_2 -Strom geleitet, dem aus einer Chlorbombe über einen Blasenähler etwas Chlor zugemischt war. Das Ferrocen färbte sich blau. Im N_2 -Gegenstrom wurde hierauf das Reaktionsprodukt in ein Sublimationsgefäß gefüllt, und unverändert gebliebenes $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bei 90° im Hochvakuum absublimiert. Der Rückstand war blau und grün gefärbt und zeigte keinerlei Kristallisationsneigung. Ein Teil desselben löste sich in Wasser mit blauer Farbe; nachdem das darin vorliegende $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ mit Kalignost abgetrennt worden war, ließ sich freies Fe^{+++} in großer Menge nachweisen.

f) Oxydation mit Sauerstoff in Gegenwart von
Halogeniden der 3. und 5. Hauptgruppe.



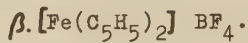
Eine Lösung von 3,72 g (0,02 Mol) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 100 ml absol. Äther und eine zweite von 5,32 g (0,04 Mol) wasserfreiem AlCl_3 in 100 ml absol. Äther werden in einem 500 ml Dreihalskolben, der mit einem Gaszuführungsrohr sowie einem Rückflußkühler mit Hg-Rückschlagventil versehen ist, zusammengegeben. Dann leitet man einen O_2 -Strom, der zuvor in einer mit konz. H_2SO_4 gefüllten Waschflasche sowie in einem mit Glaswolle und P_2O_5 abwechselnd gefüllten U-Rohr sorgfältig getrocknet wird, mit mäßiger Geschwindigkeit eine Stunde lang ein. Die gelbe Lösung färbt sich bald dunkler, und ein blauer kristalliner Niederschlag fällt aus. Dieser wird auf einer G_3 -Fritte abgetrennt und so lange mit absol. Äther (ca. 50 ml) nachgewaschen, bis das Filtrat farblos bleibt. Hierauf wird zuerst im Wasserstrahlvakuum, dann im Hochvakuum bei R.T. getrocknet. Da $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{AlCl}_4$ sehr hygroskopisch ist, sind die einzelnen Operationen im geschlossenen System, bzw. im trockenen N_2 -Gegenstrom durchzuführen.

Ausbeute: 6,6 g $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{AlCl}_4$ entspr. 93 % bzg. auf $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

Analyse:

$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{ AlCl}_4$: Berechnet:	Gefunden:	
Fe: 15,74 %	Fe: 15,70 %	
Al: 7,60 %	Al: 7,60 %	
Cl: 39,97 %	Cl: 39,95 %	

Eisen und Aluminium wurden aus dem mit rauchender HNO_3 zerstörten Komplex gemeinsam als Oxyde und anschließend das Eisen allein titrimetrisch mit n/10 Kaliumdichromatlösung bestimmt. Die Chlorid-Analyse erfolgte gravimetrisch als AgCl .



5,67 g (0,04 Mol) frisch dest. BF_3 -Ätherat in 50 ml absol. Diäthyläther wird zusammen mit einer Lösung von 3,72 g (0,02 Mol) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 100 ml absol. Äther in einen 500 ml Dreihalskolben gegeben, der wieder mit Einleitungsrohr und Rückflußkühler mit Hg-Rückschlagventil versehen ist. Der getrocknete O_2 -Strom wird diesmal 5-6 Stunden lang so langsam eingeleitet, daß alle 2 Sec. eine Sauerstoffblase durchperlt. Nach dieser Zeit hat sich ein intensiv blauer, schön kristalliner Niederschlag gebildet. Man stellt den O_2 -Strom ab und läßt im geschlossenen System über Nacht stehen. Am folgenden Tag wird das Einleiten nochmals zwei Stunden fortgesetzt, dann saugt man auf einer G_3 -Fritte ab und wäscht mit Äther, bis das Filtrat farblos bleibt. Es empfiehlt sich, das Filtrat, wenn es dunkel gefärbt ist, noch einen weiteren Tag stehen zu lassen, da sich daraus meist nochmals etwas Produkt als Niederschlag abscheidet.

Ausbeute: 2,5 g entspr. 45,8 % bzg. auf $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

Analyse:

$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{BF}_4$: Berechnet:

Gefunden:

Fe: 20,46 %

Fe: 20,46 %

F : 27,85 %

F : 27,70 %

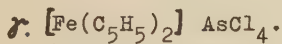
C : 44,01 %

C : 43,44 %

H : 3,69 %

H : 3,72 %

Eisen wurde mit n/10 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bestimmt, während Fluorid mit einer Zirkonylchloridlösung mit Na-Alizarinsulfonat als Indikator titriert wurde.²⁴⁾



Die Darstellung erfolgt nach demselben Verfahren wie bei den vorher beschriebenen Salzen. Es werden 3,72 g (0,02 Mol) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 100 ml absol. Äther und 7,24 g (0,04 Mol) AsCl_3 in der gleichen Menge Äther eingesetzt. Das Einleiten des Sauerstoffstroms erfolgt 6-7 Stunden. Hier muß die Lösung jedoch mehrere Tage stehen, bis ein Niederschlag ausfällt. Man trennt ihn wieder auf einer G_3 -Fritte ab, wäscht mit absol. Äther und trocknet im Hochvakuum. Wegen der äußerst geringen Menge des Niederschlags wurde die Ausbeute nicht bestimmt, ebenso wurde auf eine Analyse verzichtet.

δ. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{SbCl}_4$.

Der Ansatz besteht hier aus einem Gemisch von 1,86 g (0,01 Mol) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 50 ml Äther und 4,56 g (0,02 Mol) SbCl_3 in 50 ml Äther. Es wird 6 Stunden O_2 eingeleitet und über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag wird wie zuvor behandelt.

Ausbeute: 250 mg entspr. 5,56 % bzg. auf $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

Ein längeres Stehenlassen der Lösung über Tage hinweg und öfters zwischenzeitliches Einleiten von O_2 (2-3 Stunden) bringt mitunter eine wesentlich größere Ausbeute.

Analyse:

$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{SbCl}_4$: Berechnet:

Gefunden:

Fe : 12,44 %

Fe : 12,42 %

Sb : 27,08 %

Sb : 27,18 %

Cl : 31,54 %

Cl : 31,49 %

Antimon wurde als SbCl_3 aus konz. H_2SO_4 -Lösung abdestilliert und mit n/10 Kaliumbromatlösung titriert, während Eisen durch Titrieren mit n/10 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung bestimmt wurde. Das Verfahren der Chloridanalyse blieb wie zuvor.

ε. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{BiCl}_4$.

Die Darstellung von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{BiCl}_4$ gelingt auch ohne Einleiten von Sauerstoff. In einem 250 ml Dreihalskolben, der mit einem Rückflußkühler, der ein Hg-Rückschlagventil trägt, versehen ist, werden die Lösungen von 1,86 g (0,01 Mol)

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 50 ml Äther und 6,3 g (0,02 Mol) BiCl_3 in 100 ml Äther zusammengegeben. Schon nach einigen Minuten färbt sich die Lösung dunkler, und es beginnt allmählich das dunkelblaue Salz auszufallen. Man läßt 3 Stunden stehen und filtriert ab. Durch Nachspülen mit Äther wird es wieder gereinigt und im Hochvakuum bei R.T. getrocknet.

Ausbeute: 4 g entspr. 74,52 % bez. auf $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

Analyse:

$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{BiCl}_4$: Berechnet :	Gefunden:
Fe : 10,40 %	Fe: 10,40 %
Bi : 38,93 %	Bi: 38,89 %
Cl : 26,42 %	Cl: 26,41 %

Bi wurde aus dem mit konz. HNO_3 zerstörten Komplex als Sulfid abgetrennt und gravimetrisch nach einmaligem Umfällen als Phosphat bestimmt, während die Analyse des Eisens und Chlorids wie bisher erfolgte.

3. Zur Frage des Reaktionsablaufs.

a) Bestimmung der absorbierten O_2 -Menge.

Die apparative Anordnung besteht im wesentlichen aus vier Teilen: Einer Gasbürette mit Gummischlauch und Niveaugefäß, das als Sperrflüssigkeit Wasser enthält, einer mit ca. 50 ml konz. H_2SO_4 versehenen Waschflasche, an die sich ein mit Glaswatte und P_2O_5 abwechselnd gefülltes U-Rohr anschließt, einem 250 ml-Kolben mit N_2 -Hahn und Gaszuführungsrohr, sowie einem 1l-Becherglas, das mit einem 100 oder

200 ml Meßzylinder ausgerüstet, als pneumatische Wanne zum Auffangen des nicht absorbierten Sauerstoffs dient. Sämtliche Teile sind mittels Gummischläuchen miteinander verbunden, nur zwischen Kolben und pneumatischer Wanne ist ein CaCl_2 -Rohr angebracht, um die ätherische Lösung vor Feuchtigkeit zu schützen.

In den 250 ml-Kolben, der von den übrigen Teilen getrennt, durch abwechselndes Evakuieren und Füllen mit N_2 luftfrei gemacht worden war, wurden unter N_2 -Schutz, 3,720 g (0,02 Mol) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, 5,323 g (0,04 Mol) AlCl_3 sowie 150 ml Äther eingebracht.

Währenddessen war bei gesenktem Niveaugefäß die Gasbürette, die Waschflasche sowie das U-Rohr mit Gaseinleitungsrohr mit O_2 gespült und zuletzt die Bürette mit genau 50 ml O_2 gefüllt worden.

Der N_2 -Schlauch am Kolben wurde nun durch das Verbindungsstück zur pneumatischen Wanne ersetzt, das Gaseinleitungsrohr in den Kolben eingeführt und unter Rühren mit einem Magnetrührer O_2 durch Heben der Niveaubirne so langsam eingeleitet, daß im Verlauf von sieben Stunden 145 ml O_2 absorbiert wurden. Der Kolben wurde vom übrigen System getrennt und mit einem Stopfen versehen über Nacht stehen gelassen.

Mittels einer G_3 -Fritte wurde das abgeschiedene $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ AlCl_4 isoliert, mit 50 ml Äther von anhaftendem Ferrocen befreit und im Wasserstrahlvakuum trocken gesaugt.

Ausbeute: 5,344 g $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ AlCl_4 = 0,015 Mol.

Es wurde oxydiert mit 145 ml O_2 bei 757 mm Hg und 20° (Sperrflüssigkeit H_2O), reduziert auf Normalbedingungen = 187,2 mg O_2
= 0,0058 Mol O_2 .

In einem weiteren Oxydationsversuch konnten folgende Werte erhalten werden:

Ansatz: 1,858g (0,01 Mol) $Fe(C_5H_5)_2$, 2,656 g (0,02 Mol) $AlCl_3$,
in 150 ml Äther gelöst.

Es wurden 50 ml O_2 bei 751 mm Hg und 20° durch obige Lösung geleitet, wobei 16 ml absorbiert wurden.

Das sind reduziert auf Normalbedingungen 20,49 mg O_2
= 0,00064 Mol O_2 .

Ausbeute an isoliertem $[Fe(C_5H_5)_2] AlCl_4$ nach 2 tägiger

Kristallisationszeit: 705,0 mg = 0,00198 Mol

b) Bestimmung des Ferrocens nach dem
Oxydationsvorgang.

Es wurde, wie unter I3a) beschrieben, verfahren. In eine Lösung von 1,823 g (0,0098 Mol) $Fe(C_5H_5)_2$ sowie 2,83 g (0,02 Mol) BF_3 -Diäthylätherat in 150 ml Äther wurde, ungeachtet der absorbierten Menge O_2 , 4 Stunden lang ein mäßiger O_2 -Strom eingeleitet. Nachdem die oxydierte Lösung 2 Tage gestanden hatte, wurde das abgeschiedene $[Fe(C_5H_5)_2] BF_4$ durch eine G_3 -Fritte abgetrennt, das gelb bis leicht grünlich gefärbte Filtrat im Wasserstrahlvakuum zur Trockne eingeeengt, und, um das noch vorhandene BF_3 -Ätherat zu zerstören, mit 100 ml dest.

H₂O versetzt. Der gelbe Rückstand wurde mittels einer G₃-Fritte quantitativ isoliert, daraus ohne Verluste in ein Sublimationsgefäß überführt, was durch mehrmaliges Spülen (ca. 40 ml) mit Aceton gelang, dieses im Wasserstrahlvakuum zur Trockne gebracht und das Fe(C₅H₅)₂ im HV sublimiert und bestimmt.

Im Sublimationsgefäß war fast kein Rückstand zu beobachten.

So konnten an Fe(C₅H₅)₂ erhalten werden: 1,650 g

Als [Fe(C₅H₅)₂] BF₄ wurde isoliert: 0,0895 g,

diese enthalten an Fe(C₅H₅)₂ 0,061 g

Summe 1,711 g

Eingesetzte Menge Fe(C₅H₅)₂ : 1,823 g

Gefundene Menge Fe(C₅H₅)₂ : 1,711 g

Es fehlen noch somit: 0,112 g, das sind 6,14 % der eingesetzten Menge.

In einem weiteren Oxydationsversuch, jedoch mit AlCl₃, ergaben sich folgende Werte:

Ansatz: 1,895 g (0,01 Mol) Fe(C₅H₅)₂, 2,751 g (0,02 Mol)

AlCl₃, in 150 ml Äther.

In 32 Minuten in obige Lösung 200 ml O₂ eingeleitet und (Absorbierte Menge nicht registriert) 24 Stunden stehen gelassen.

Durch Sublimation konnten an Fe(C₅H₅)₂ erhalten werden: 0,152 g

Als [Fe(C₅H₅)₂] AlCl₄ wurden isoliert: 3,300 g, diese

enthalten an Fe(C₅H₅)₂ 1,730 g

Summe 1,882 g

Eingesetzte Menge Fe $(C_5H_5)_2$: 1,895 g

Gefundene Menge Fe $(C_5H_5)_2$: 1,882 g

Es fehlen noch somit: 0,013 g, das sind 0,68 % der
eingesetzten Menge.

c) Versuche zur Isolierung von Oxydations-
nebenprodukten.

Im $AlCl_3$ -System:

Eine Lösung von 3,72 g (0,02 Mol) $Fe(C_5H_5)_2$ sowie 5,326 g (0,04 Mol) $AlCl_3$ in 150 ml Äther wurde durch Einleiten von ca 200 ml O_2 oxydiert und über Nacht stehen gelassen. Nach der Abtrennung des ausgefallenen $[Fe(C_5H_5)_2] AlCl_4$ durch eine G_3 -Fritte wurde das Filtrat wie üblich so weit als möglich eingeeengt und das sich abscheidende deutlich erkennbare $Fe(C_5H_5)_2$ mittels einer G_3 -Fritte über Nacht von einer hartnäckig verbleibenden intensiv blauen zähen Flüssigkeit (ca 2 ml) abfiltriert. Letztere ließ sich auch im Wasserstrahlvakuum nicht mehr zur Trockne bringen und überdauerte selbst im Hochvakuum bei R.T. eine dreistündige **Trocknungszeit** ohne Gewichtsverlust. Neben der IR-spektroskopischen Untersuchung wurde eine Analyse durchgeführt, die folgende Werte ergab:

Analyse:

Al: 10,78 % ,	10,78/Al	= 0,400 . 5 =	2,0
Cl: 49,29 % ,	49,29/Cl	= 1,390 . 5 =	6,95
C : 25,03 % ,	25,03/C	= 2,084 . 5 =	10,42
H : 4,64 % ,	4,64/H	= 4,603 . 5 =	23,01
A.d.Dif.O : 10,25 % ,	10,25/O	= 0,64 . 5 =	3,20

Im BF₃-System:

Eine durch 3-stündiges Einleiten von O₂ oxydierte Lösung von 3,72 g (0,02 Mol) Fe (C₅H₅)₂ und 5,7 g (0,04 Mol) BF₃-Diäthylätherat in 150 ml Äther war ca. 12 Stunden stehen gelassen, das abgeschiedene [Fe(C₅H₅)₂] BF₄ (0,4 g) abgetrennt und das Filtrat im Wasserstrahlvakuum zur Trockne gebracht worden. Aus dem gelben Rückstand, der noch etwas BF₃-Ätherat enthielt und sich über Nacht schwarz färbte, konnte im Hochvakuum ungefähr die Hälfte des eingesetzten Fe(C₅H₅)₂ (1,8 g) absublimiert werden. Ein Teil des schwarzen, zu Pulver zerriebenen Sublimationsrückstandes wurde in einem Extraktor, der statt einer Hülse eine G₃-Fritte als Bodenplatte aufwies, unter N₂-Schutz so lange mit 100 ml Benzol extrahiert, bis sich das überstehende Benzol im Extraktor nicht mehr gelb färbte. Aus der zur Trockne eingeeengten benzolischen Lösung konnte im HV noch etwas Fe(C₅H₅)₂ absublimiert werden. Nunmehr wurde der Extraktor unter N₂-Schutz mit 100 ml Äthylenchlorid gefüllt und ca. 8 Stunden extrahiert. Die dunkelgrüne Lösung, von der wieder im

Wasserstrahlvakuum das Solvens abgezogen wurde, hinterließ einen amorphen grünen Rückstand, der Fe, B und F enthielt und organischer Natur war. Ein weiterer Extraktionsversuch mit Äther brachte keinen Trennungseffekt mehr.

d) Oxydationsversuch mit p-Benzochinon.

In einen N_2 -gefüllten 250 ml Kolben mit Hahnansatz wurden im N_2 -Gegenstrom 1,860 g (0,01 Mol) $Fe(C_5H_5)_2$, 2,668 g (0,02 Mol) $AlCl_3$ sowie 150 ml Äther eingebracht und unter Rühren mit einem Magnetrührer eine Lösung von 1,093 g (0,01 Mol) $C_6H_4O_2$ in 50 ml Äther zutropfen gelassen. Schon nach wenigen Tropfen färbte sich die Lösung blau und nach weiteren bildete sich ein kräftiger violetter Niederschlag, der nach Beendigung der Zugabe mittels einer G_3 -Fritte unter N_2 -Schutz isoliert, mit 50 ml Äther nachgewaschen und im Wasserstrahlvakuum trocken gesaugt wurde. Die letzten Reste Äther konnten durch Erwärmen auf 50° im HV entfernt werden.

Ausbeute: 5,132 g einer intensiv blauen Substanz.

Analyse berechnet für $Fe(C_5H_5)_2 \cdot C_6H_4O_2 \cdot 2 AlCl_3$: Gefunden:

C: 32,12 %	C: 35,84 %
H: 2,51 %	H: 3,35 %
Fe: 9,96 %	Fe: 9,86 %
Al: 9,62 %	Al: 9,62 %
Cl: 37,93 %	Cl: 36,33 %

In dem mit H_2O_2 und konz. H_2SO_4 zerstörten Komplex wurde das Fe sowie Al mit m/10 Titriplex durch Titration bestimmt, während die Cl-Analyse aus dem wässrigen Auszug gravimetrisch erfolgte.

4. Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{BF}_4$ mit NaOH.

In einem Schlenkrohr wurden zu 545,7 mg (0,002 Mol) $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{BF}_4$ 25 ml n/10 NaOH-Lösung (0,0025 Mol) unter N_2 zutropfen gelassen. Das Salz löste sich in der Lauge mit blauer Farbe. Diese blieb erhalten, bis die äquivalente Menge NaOH (20 ml) zugesetzt war. Dann färbte sich die Lösung gelb unter Ausflockung. Vom gelben Niederschlag wurde wieder unter N_2 durch eine G_4 -Fritte abfiltriert und mit H_2O nachgewaschen. Nachdem das leicht gelbliche Filtrat mit einigen Tropfen Methylorange versetzt worden war, konnte die überschüssige Natronlauge mit 5 ml n/10 HCl-Lösung zurücktitriert werden.

Aufarbeitung des Niederschlags.

Der gelbe Niederschlag wurde in einem 500 ml Scheidetrichter mit 50 ml Benzol und 50 ml H_2O versetzt und ca. 10 Min. kräftig geschüttelt. Das Benzol färbte sich dabei gelb, während die wässrige Phase nicht alkalisch wurde und farblos blieb. Der Rückstand nahm eine braune Farbe an. Die abgetrennte Benzolphase wurde nun mit 25 ml n/10 HCl-Lösung geschüttelt, von der aber wieder 23 ml zurücktitriert werden

konnten. Es ließ sich in der wässrig salzsauren Phase Fe^{+++} nachweisen, was auf eine Zersetzung des $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{OH}$ hindeutet.

Aus dem Benzol konnten 215,0 mg $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ entspr. 57,79 % des eingesetzten $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{BF}_4$ gewonnen werden. Bei weiteren zwei Versuchen wurde einmal der Niederschlag nur mit Benzol extrahiert, dabei konnten 60,67 % $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ isoliert werden. Das andere Mal war ohne Isolierung von " $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{OH}$ " direkt mit Benzol aus der alkalisch-wässrigen Phase extrahiert worden. Dabei ergaben sich 49,69 % $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

Sublimationsrückstand.

Der nach der Absublimation des $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ verbleibende Rückstand erinnert in Farbe und Beschaffenheit an das entsprechende Produkt, das bei Anwendung des Grignard-Verfahrens für die Ferrocendarstellung nach dessen Sublimation zurückbleibt. Es ist hellbraun bis dunkelbraun gefärbt. Alle Versuche, die Substanz über geeignete Lösungsmittel kristallin zu erhalten, mißlingen. Als Solvens war Chloroform noch am ehesten brauchbar. Es konnte damit eine braune Lösung erhalten werden, welche jedoch gleichfalls beim Wiedereinengen bis zur Trockne nur gelbe bis braune amorphe Produkte lieferte. Der hellbraune Sublimationsrückstand wurde auch im Hochvakuum bis 240° erhitzt. Dabei spaltete sich unter Dunkelbraunfärbung des Rückstandes eine Flüssigkeit ab, die hellgelblich war und dann erstarrte. Sie enthielt kein Eisen.

Wässrige Phase.

In die G_4 -Fritte, in der der Niederschlag so lange mit Benzol behandelt worden war, bis dieses praktisch farblos durchlief, wurden 30 ml dest. H_2O und 1 ml 2n HCl gegeben und weiter mit Wasser nachgewaschen, bis es ebenfalls fast farblos durchlief. Die wässrige Phase war zuerst bräunlich und hellte immer mehr bis zur Eisen-III-Farbe auf. In der Fritte blieb ein rot-brauner Rückstand.

Eine quantitative Aufarbeitung lieferte folgende Werte:

Eingesetzt:

557,3 mg $[Fe(C_5H_5)_2] BF_4$ entspr. 379,97 mg $[Fe(C_5H_5)_2]^+$.

Gefunden:

In der Benzolphase: 230,5 mg $Fe(C_5H_5)_2$ = 60,67 % des eingesetzten $[Fe(C_5H_5)_2]^+$.

In der wässrigen, sauren Lösung: als Fe^{+2} 5,02 mg = 4,4 %
als Fe^{+2} und Fe^{+3} 24,29 mg = 21,29 %.

II. Alkalicyclopentadienyle des Li, Rb und Cs.

1. Li C_5H_5 .

In einen 250 ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler mit Hg-Rückschlagventil, Rührer und Tropftrichter, werden 0,55 g (0,079 Mol) metallisches Li eingewogen, das zuvor unter absol. Benzol mit einem Messer zu Spänen zerkleinert worden ist. Nachdem man den Kolben mehrmals an der Wasserstrahlpumpe evakuiert und wieder mit trockenem, O_2 -freien N_2 gefüllt hat, bringt man im Gegenstrom des Schutzgases 150 ml absol. Tetrahydrofuran ein. Unter Rühren läßt man 15 ml (0,18 Mol) frisch destilliertes, monomeres Cyclopentadien mit mäßiger Geschwindigkeit eintropfen und heizt währenddessen zum leichten Rückfluß auf. Der Beginn der Reaktion zeigt sich an der H_2 -Entwicklung und an der Gelb- bzw. Rotfärbung des Reaktionsmediums an. Nach ca. 12 Stunden hat sich alles Li umgesetzt, jedoch ist die Lösung nicht ganz klar. Im N_2 -Gegenstrom vertauscht man den KPG-Rührer gegen einen Glasstopfen und filtriert durch eine G_4 -Fritte. Das klare rotbraune Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Um das lästige Stoßen zu vermeiden, hat es sich besonders bewährt, diese Operation durch Rühren mit einem Magnetrührer auszuführen.

Ausbeute: 5,64 g, das sind 98,80 % der Theorie, bezogen auf Li. Meist ist noch etwas Tetrahydrofuran adsorptiv gebunden. So wurde obiges Produkt vor der Ausbeutebestimmung 2 Stunden bei $90-100^\circ$ im Hochvakuum getrocknet:

Li C₅H₅ Berechnet:

Gefunden:

Li: 9,63 %

Li: 9,58 %

Sublimationsversuch:

In ein N₂-gefülltes Sublimationsgefäß von 1 cm lichter Weite wurden 220,0 mg Li C₅H₅ vorsichtig im N₂-Gegenstrom eingebracht und das Gefäß an das Hochvakuum angeschlossen. In zahlreichen Versuchen hat sich gezeigt, daß ein Minimum an Zersetzung nur dann gewährleistet ist, wenn ausschließlich der mit Substanz gefüllte Teil des Sublimationsrohres in den elektrischen Ofen ragt. Auch ist eine Schräglage des Gefäßes einer vertikalen vorzuziehen.

Nach dem Anbringen eines Thermometers wurde in ca. 2 Stunden auf 265° erhitzt und im Verlauf von weiteren 4 Stunden bis auf 285° erhöht. Ab 265° sublimierte rein weißes kristallines Li C₅H₅, dessen Oxydation durch Luft sich durch eine Rosafärbung anzeigte.

Ausbeute: 43,0 mg Li C₅H₅ entspr. 19,54 % der eingesetzten Menge.

Analyse:

Die sublimierte Verbindung wurde mit 50 ml H₂O hydrolysiert und anschließend mit n/10 HCl gegen Bromthymolblau als Indikator titriert.

Li C₅H₅ :

Berechnet:

Gefunden:

Li : 9,63 %

Li : 9,60 %

Variation des Reaktionsmediums.

In Äther:

Ansatz: 0,50 g (0,07 Mol) Li, 15 ml (0,18 Mol) C_5H_6 , 150 ml
Äther;

Reaktionszeit: 4 Stunden am Rückfluß gekocht.

Filtrat: Leicht gelb gefärbt, klar, nach dem Einengen auf
ca. 30 ml war im CO_2 /Methanol-Kältebad eine leichte
Trübung des Filtrats zu erkennen, weiter eingengt
zur Trockne hinterblieb ein gelbes Öl, welches in
einigen Stunden zu Kristallen erstarrte, mit H_2O
keine alkalische Reaktion ergab. Es wurde als Kondensationsprodukt des C_5H_6 erkannt.

Rückstand: Li vollständig unversehrt.

In Benzol:

Ansatz: 0,555 g (0,079 Mol) Li, 15 ml (0,18 Mol) C_5H_6 ,
150 ml absol. Benzol.

Reaktionszeit: 20 Stunden am Rückfluß gekocht.

Filtrat: Klar, gelb gefärbt; nach Einengen zur Trockne im
Wasserstrahlvakuum mit H_2O keine alkalische Reaktion;
Kondensationsprodukt des C_5H_6 .

Rückstand: 0,555 g Li, also vollständig erhalten.

2. Rb C_5H_5 .
-----5-----

In einen N_2 -gefüllten 250 ml-Dreihalskolben, der mit Rührer,
Rückflußkühler mit Hg-Rückschlagventil und Tropftrichter versehen ist, werden im N_2 -Gegenstrom aus einem zuvor erwärmten

Schlenkrohr 1,447 g (0,017 Mol) Rb eintropfen gelassen. Man überschichtet mit 150 ml abs. N_2 -ges. Tetrahydrofuran und läßt unter kräftigem Rühren eine Lösung von 5 ml (0,06 Mol) frisch destilliertem, monomeren Cyclopentadien in 20 ml Tetrahydrofuran langsam bei R.T. zutropfen. Die sofort einsetzende Reaktion zeigt sich neben der H_2 -Entwicklung in einer durch ausfallendes RbC_5H_5 verursachten Trübung des Reaktionsmediums an. Nach ca. 15 Min. wird zum Rückfluß aufgeheizt, wobei sich die Lösung etwas rötlich färbt, aber völlig klar wird. Weitere 15 Min. später hat sich alles Metall gelöst. Aus der im Wasserstrahlvakuum auf 100 ml eingeeengten Lösung fällt das RbC_5H_5 im CO_2 /Methanol-Kältebad als weißes Diätherat aus, welches durch eine G_3 -Fritte unter N_2 -Schutz abgetrennt wird. Das zur Trockne eingedampfte Filtrat hinterläßt wenig rotbraunes zähflüssiges Produkt, das mit H_2O alkalisch reagiert. Ausbeute: 4,700 g feuchtes $RbC_5H_5 \cdot 2 (C_4H_8O)$ entspr. 94,19 % des einges. Rb.

Analyse:

$RbC_5H_5 \cdot 2 (C_4H_8O)$: Berechnet:

Gefunden:

Rb : 29,00 %

Rb : 28,64 %

Rb wurde aus dem hydrolysierten Komplex durch Titration mit $n/10$ HCl-Lösung gegen Bromthymolblau als Indikator bestimmt.

Trocknungsversuch:

Nachdem das Ätherat 3 Stunden bei R.T. im Hochvakuum belassen worden war, zeigte es eine Gewichtsabnahme von 2,117 g. Nach weiteren 2 Stunden Trocknungszeit blieb das Gewicht mit 2,303 g

konstant. Ganz reines RbC_5H_5 schien nach der Analyse noch nicht vorzuliegen.

Analyse:

RbC_5H_5 :	Berechnet:	Gefunden:
	Rb : 56,77 %	55,03 %

Sublimationsversuch:

191,0 mg vorgetrocknetes " RbC_5H_5 " wurden der Sublimation im Hochvakuum unterworfen. Ab 265 bis 280° sublimierten innerhalb 3 1/2 Stunden 65,0 mg farbloses kristallines RbC_5H_5 , das sind 34,03 % der eingesetzten Menge.

Analyse:

RbC_5H_5 :	Berechnet:	Gefunden:
	Rb : 56,77 %	56,30 %

Variation des Reaktionsmediums.

In Äther:

Ansatz: 1,122 g (0,012 Mol) Rb, 5 ml (0,06 Mol) C_5H_6 , 150 ml abs. Äther.

Reaktionszeit: 22 Stunden am Rückfluß gekocht. Durch G_4 -Fritte vom Unlöslichen getrennt.

Filtrat: Leicht rosa gefärbt, fast farblos; zur Trockne eingengt hinterblieb ein rotbrauner zum Teil kristalliner Rückstand, der mit H_2O alkalisch reagierte.

Rückstand: 1,734 g RbC_5H_5 Ätherat neben metallischem Rb, das sich an Luft unter Feuersprühen zersetzte.

In Benzol:

Ansatz: 1,600 g (0,018 Mol) Rb, 5 ml (0,06 Mol) C_5H_6 , 150 ml abs. Benzol.

Reaktionszeit: 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Durch G_4 -Fritte vom Unlöslichen getrennt.

Filtrat: Leicht gelb gefärbt, klar; zur Trockne gebracht, hinterließ es ein gelbes Öl, das mit H_2O nicht alkalisch reagierte.

Rückstand: 2,81 g hellbraunes RbC_5H_5 , das sind 100 % der eingesetzten Menge an Rb-Metall.

3. CsC_5H_5 .

Im N_2 -Gegenstrom werden 2,451 g (0,018 Mol) Cs in einen N_2 -gefüllten und mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter versehenen 250 ml-Dreihalskolben eingebracht. Unter weiterem N_2 -Schutz wird mit 100 ml absol. N_2 -ges. Tetrahydrofuran überschichtet, kräftig gerührt und bei R.T. eine Lösung von 5 ml (0,06 Mol) frisch dest. monomerem Cyclopentadien in 20 ml Tetrahydrofuran langsam zutropfen gelassen. Ungeachtet der sofort einsetzenden Reaktion wird nach ca. 15 Min. zum Rückfluß aufgeheizt. Nach 30 Min. liegt alles Metall in der klaren gelben Lösung umgesetzt vor. Im Wasserstrahlvakuum wird fast bis zur Hälfte eingengt, wobei ein Teil des Diätherats bereits ausfällt. Die quantitative Isolierung gelingt im CO_2 /Methanol-Kältebad durch eine G_3 -Fritte.

Ausbeute: 6,250 g sehr feuchtes, in langen Nadeln kristallisierendes gelbliches $\text{Cs C}_5\text{H}_5 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$ entspr. 99,04 % des einges. Cs.

Analyse:

$\text{CsC}_5\text{H}_5 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$:	Berechnet:	Gefunden:
	Cs 38,84 %	Cs: 38,82 %

Cs wurde aus dem hydrolysierten Komplex durch Titration mit n/10 HCl-Lösung gegen Bromthymolblau als Indikator bestimmt.

Trocknungsversuch:

5,915 g des angefallenen Diätherats wurden 3 Stunden im Hochvakuum bei R.T. getrocknet und ein verbleibendes Restgewicht von 3,4210 g erhalten. Weitere 3 Stunden Trocknungszeit ergaben keine Gewichtsabnahme mehr.

Analyse:

CsC_5H_5 :	Berechnet:	Gefunden:
	67,124 %	66,88 %

Sublimationsversuch:

374,5 mg rosa gefärbtes CsC_5H_5 wurden in ein Sublimationsgefäß überführt, welches nur mit dem von der Substanz bedeckten Teil leicht in den selbstverfertigten schräg gestellten elektrischen Ofen ragte. Bei Steigerung der Temperatur auf $240-260^\circ$ sublimierten in diesem Bereich 65,0 mg rein farb-

loses CsC_5H_5 , das sind 17,35 % der eingesetzten Menge.

Die Zersetzung des Rückstandes zeigte sich auch hier wieder unter anderem in einer Verkohlung an.

Analyse:

CsC_5H_5 :	Berechnet:	Gefunden:
	67,124 %	67,07 %

Variation des Reaktionsmediums.

In Äther:

Ansatz: 1,287 g (0,009 Mol) Cs, 5ml (0,06 Mol) C_5H_6 , 100 ml
abs. Äther.

Reaktionszeit: 3 Stunden bei R.T.; vom Unlöslichen durch
 G_4 -Fritte getrennt.

Filtrat: Leicht gelb gefärbt, fast farblos; zur Trockne eingeeengt ließ sich mit H_2O keine alkalische Reaktion nachweisen.

Rückstand: Das CsC_5H_5 -Ätherat fiel quantitativ an.

In Benzol:

Ansatz: 1,567 g (0,011 Mol) Cs, 5 ml (0,06 Mol) C_5H_6 , 100 ml
abs. N_2 -ges. Benzol

Reaktionszeit: Nachdem alles C_5H_6 zugetropft war, überzog
sich das blanke Metall mit einer matten Haut,
sonst keine Reaktion. 23 Stunden am Rückfluß
gekocht, Unlösliches durch G_4 -Fritte abgetrennt.

Filtrat: Klar, gelb gefärbt, im Wasserstrahlvakuum zur Trockne
.eingeeengt hinterblieb ein gelbes Öl, das mit H_2O nicht
alkalisch reagierte. Kondensationsprodukt des C_5H_6 .
Rückstand: 1,975 g braune Substanz, die durch helleuchtendes
Versprühen an Luft das Vorliegen von nicht umge-
setzten metallischem Cs anzeigte.

III. Versuche zur Darstellung des AgC_5H_5 .

Für die anschließenden Umsetzungen wurde stets die nachfol-
gende Versuchsanordnung verwendet: Ein 250 ml-Dreihalskolben
wurde mit KPG-Rührer, Rückflußkühler mit Hg-Rückschlagventil
und Tropftrichter ausgestattet, mehrmals an der Wasserstrahl-
pumpe evakuiert und wieder mit trockenem, O_2 -freien N_2 ge-
füllt. Sämtliche Manipulationen erfolgten im N_2 -Gegenstrom.
Wegen der mitunter langen Reaktionszeiten waren besondere
Vorsichtsmaßnahmen erforderlich. Die genau ineinander pas-
senden Schliffe wurden gut gefettet, doppelseitig mit Spi-
ralfedern zusammengehalten und nach Einsetzen des Rückflus-
ses noch einmal gut angedrückt. Der nicht zu schnell laufen-
de KPG-Rührer war nur mit wenig Glyzerin gedichtet.

Als Reaktionslösungsmittel fanden im wesentlichen Äther,
Tetrahydrofuran und Benzol Verwendung. Sie wurden vorher
über Na getrocknet und dann mit N_2 gesättigt.

Ansatz: 2,07 g (0,01 Mol) AgClO_4 , 1,0 g (0,01 Mol) KC_5H_5 ,
100 ml THF.

Der Dreihalskolben wurde mit schwarzem Papier abgedeckt, zum Rückfluß aufgeheizt und nach dem Lösen des AgClO_4 in THF das in weiteren 100 ml THF gelöste KC_5H_5 zugetropft. Es schied sich sofort ein schwarzer, amorpher Niederschlag ab, der nach 3 Stunden Kochen am Rückfluß mittels einer G_4 -Fritte abgetrennt wurde.

Lösung: Die klare goldgelbe, alsbald im Wasserstrahlvakuum zur Trockne gebrachte Lösung hinterließ einen gelben amorphen Rückstand, der sich bald grünlich verfärbte. Mit 100 ml Äther wurde dieser nochmals 1 Stunde am Rückfluß gehalten, die gelbe Lösung abdekantiert und nach dem Abziehen des Äthers eine farblose kristalline Substanz erhalten, die zwar mit H_2O nicht alkalisch reagierte, jedoch auch kein Silber enthielt.

Ansatz: 1 g (0,01 Mol) AgClO_4 , 0,5 g (0,005 Mol) KC_5H_5 ,
200 ml Benzol.

Zu einer Lösung von 1 g AgClO_4 in 100 ml Benzol wurde eine zweite von 0,5 g KC_5H_5 in 100 ml Benzol unter Rückfluß zutropfen gelassen. Nach 2 Stunden wurde der durch kolloidales Silber schwarz gefärbte Niederschlag mittels einer G_4 -Fritte abgetrennt, die ebenso wie der Kolben und das Schlenkrohr zwecks Vermeidung einer photolytischen Zersetzung mit schwarzem Papier umhüllt war.

Lösung: Die klare violette Lösung, im Wasserstrahlvakuum zur Trockne eingengt, hinterließ sehr wenig schwarzen amorphen Rückstand, bei dem ein Ag-Nachweis negativ verlief.

Ansatz: 4,2 g (0,02 Mol) AgBF_4 , 2,2 g (0,02 Mol) KC_5H_5 ,
200 ml Äther.

Beim Zutropfenlassen der KC_5H_5 -Lösung schied sich sofort eine dunkelbraune, teilweise kristalline Substanz ab, die nach einer halben Stunde durch eine G_4 -Fritte abgetrennt, im Verlaufe dieser Zeit immer mehr bis zum Schwarz des kolloidalen Ag nachdunkelte.

Lösung: In der klaren, fast farblosen Lösung, die sich nach 2 Stunden gelb färbte, ließ sich nach dem Abziehen des Äthers kein Ag nachweisen.

Sublimationsversuch: Ein Teil des durch die G_4 -Fritte isolierten Umsetzungsproduktes wurde der Sublimation im Hochvakuum unterworfen. Im Verlaufe von 4 Stunden wurde langsam auf 550° aufgeheizt, ohne daß ein Sublimat zu beobachten war.

Ansatz: 1,0 g (0,004 Mol) Ag_2O , 5 ml (0,06 Mol) C_5H_6 ,
100 ml THF.

Obiges Gemisch wurde in einem 250 ml-Dreihalskolben 4 Stunden unter Rühren am Rückfluß gehalten und anschließend durch eine G_4 -Fritte abfiltriert.

Lösung: Das klare, leicht gelbe Filtrat hinterließ nach

dem Abziehen des Äthers sehr wenig gelben
schmierartigen Rückstand, der kein Ag ent-
hielt.

Ansatz: 1 g (0,004 Mol) Ag_2O , 5 ml (0,06 Mol) C_5H_6 ,
100 ml THF, 2 Spatelspitzen P_2O_5 .

Durch vierstündiges Erhitzen obigen Gemisches am Rückfluß
wurde nach dem Abtrennen vom Unlöslichen mittels einer
 G_4 -Fritte eine klare goldgelbe Lösung erhalten, die auf
50 ml eingeeengt im CO_2 /Methanol-Kältebad eine leichte
Trübung aufwies. Weiter zur Trockne gebracht, hinterblieb
wieder ein gelber schmierartiger Rückstand, in dem kein
Ag aufgefunden werden konnte.

Ansatz: 1 g (0,004 Mol) Ag_2O , 5 ml (0,06 Mol) C_5H_6 ,
100 ml Benzol.

Es wurde wie zuvor verfahren. Auch in der hier anfallenden
goldgelben Lösung ließ sich nach dem Abziehen des Benzols
kein Ag im Rückstand nachweisen.

Ansatz: 1 g (0,004 Mol) Ag_2O , 5 ml (0,06 Mol) C_5H_6 ,
100 ml Benzol, 2 Spatelspitzen P_2O_5 .

Nach ca.einstündigem Kochen am Rückfluß war die Lösung des
obigen Gemisches intensiv grün. Das Abfiltrieren durch eine
 G_4 -Fritte, die mehrmals gewechselt werden mußte, führte zu
einem klaren grünen Filtrat, welches im Wasserstrahlvakuum
zur Trockne gebracht, unter plötzlichem Aufschäumen und
Erstarren einen harzartigen dunkelgrünen Rückstand hinter-
ließ, der jedoch kein Ag enthielt.

1. [Ag C₅H₆] BF₄.

In ein 300 ml fassendes Schlenkrohr, das man vorher mit N₂ gefüllt hat, gibt man 2,90 g (0,014 Mol) AgBF₄, überschichtet mit 200 ml absol. N₂-gesättigten Äther, trennt durch eine G₄-Fritte vom unlöslichen Ätherat ab und läßt im N₂-Gegenstrom eine Lösung von 3 ml (0,036 Mol) monomeren, frisch destillierten Cyclopentadien in 20 ml abs. Äther zutropfen. Das sofort rein weiß ausfallende Metallorganyl wird mittels einer G₃-Fritte abgetrennt, durch Absaugen von dreimal je ca 40 ml Äther gereinigt und anschließend im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,659 g [Ag C₅H₆] BF₄ entspr. 68,45 % bezogen auf eingesetztes AgBF₄.

Analyse:

[Ag C ₅ H ₆] BF ₄	Berechnet:	Gefunden:
	Ag : 41,36 %	Ag : 41,00 %
	C : 23,02 %	C : 16,91 %
	H : 2,32 %	H : 2,42 %

Die besonders ausgeprägte hygroskopische Eigenschaft bereitete bei der CH-Bestimmung erhebliche Schwierigkeiten. Der Ag-Gehalt wurde durch Titration nach Volhard ermittelt.

Variation des Reaktionsmediums.

Ansatz: 1,4 g (0,007 Mol) AgBF_4 , 200 ml Pentan, 1,2 ml
(0,014 Mol) C_5H_6 .

Das vom nicht gelösten AgBF_4 abgetrennte Pentan enthielt fast kein Komplexsalz, denn beim tropfenweise Zugabe des Cyclopentadiens trat nur eine leichte Trübung ein, die jedoch sofort wieder verschwand.

Ansatz: 1,15 g (0,006 Mol) AgBF_4 , 100 ml Äthylenchlorid,
1,2 ml (0,014 Mol) C_5H_6 .

Nach ca. 5 Minuten Schütteln hatte sich alles Silber-
salz gelöst. Beim Eintropfen des C_5H_6 schied sich sehr wenig
weißer flockiger Niederschlag ab, der sich sehr schnell dunkel
färbte.

Ansatz: 1,5 g (0,007 Mol) AgBF_4 , Gemisch aus 20 ml THF und
100 ml Äther, 1,2 ml (0,014 Mol) C_5H_6 .

Die mittels einer G_4 -Fritte vom unlöslichen AgBF_4 -Ätherat
abgetrennte Lösung wurde mit 0,6 ml Cyclopentadien versetzt,
worauf sich ein weißer wolziger Niederschlag bildete, der je-
doch sofort wieder in Lösung ging. Das Gemisch färbte sich
braun und erfuhr durch Hinzufügen von weiteren 0,6 ml C_5H_6
eine Farbvertiefung nach schwarz.

2. Versuche zur Darstellung von $[(C_6H_5)_4C_4Ag]BF_4$.

Am Rückfluß:

In einen N_2 gefüllten 250 ml-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler mit Hg-Rückschlagventil und Tropftrichter versehen war, wurden 1,0 g (0,005 Mol) $AgBF_4$ eingebracht. Hierauf wurde weiter im N_2 -Gegenstrom mit 100 ml n-Oktan überschichtet und dazu noch eine Lösung von 0,9 g (0,005 Mol) Tolan (Diphenylacetylen) in 75 ml absol. Benzol gegeben. Ein Teil des Silber-salzes wurde schwarz und damit unlöslich. Unter kräftigem Rühren wurde 5 Stunden zum Rückfluß erhitzt, die noch heiße, klare überstehende Lösung vorsichtig unter N_2 -Schutz in ein Schlenk-rohr abdekantiert und der dabei ausfallende kristalline Nie-derschlag mittels einer G_4 -Fritte isoliert. Wegen der geringen Substanzmenge konnte das Ag nur qualitativ nachgewiesen werden, ein Teil wurde jedoch IR-spektroskopisch genauer untersucht.

Im Bombenrohr:

In ein Einschlußrohr von ca. 90 ml Inhalt wurden mit Hilfe eines kleinen Einfülltrichters 1,0 g (0,005 Mol) $AgBF_4$, 1,8 g (0,01 Mol) Tolan und 35 ml reines, absolutes Benzol gegeben. Mit Hilfe eines kurzen Stückes Gummischlauch wurde ein Durch-gangshahn aufgesetzt, mehrmals durch vorsichtiges Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe und Füllen mit N_2 luftfrei gespült, das Rohr im flüssigen N_2 eingefroren und im Vakuum abge-schmolzen. Nach gutem Durchschütteln wurde die Probe in einem

eisernen Schutzrohr im Trockenschrank 4 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde das Rohr vorsichtig mit einem Glasmesser an der Spitze angeritzt und im N_2 -Gegenstrom mittels eines heißen Glasstabes abgesprengt. Die in der gelben Reaktionslösung beobachteten langen Nadeln wurden vorsichtig unter Luftausschluß in eine G_3 -Fritte überführt und beim zweimaligen Waschen mit je 20 ml Äther rein weiß erhalten. Ein Teil des Metallorganyls wurde wieder zur IR-spektroskopischen Untersuchung gegeben, während die CH-Bestimmung an der überaus hygroskopischen Eigenschaft scheiterte. Eine quantitative Ag-Bestimmung war durch die geringe Menge des Produktes nicht möglich.

3. $[AgC_6H_8]BF_4$.

In ein N_2 gefülltes Schlenkrohr von ca. 300 ml Fassungsvermögen werden 1,5 g (0,007 Mol) $AgBF_4$ und 200 ml absol. Äther eingebracht. Das unlösliche Ätherat trennt man mittels einer G_4 -Fritte ab und läßt unter N_2 -Schutz eine Lösung von 2,0 ml (0,02 Mol) Cyclohexadien -1,3 in 20 ml Äther so lange zutropfen (ca. 10 ml), bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Nach einigen Minuten hat sich der Komplex sedimentiert, die Hälfte des überstehenden Äthers wird abgezogen und das $[AgC_6H_8]BF_4$ unter N_2 -Schutz durch eine G_4 -Fritte isoliert. Zur Reinigung schlämmt man mit 40 ml Äther auf und saugt anschließend trocken.

Ausbeute: 1,4 g weißes $[\text{AgC}_6\text{H}_8]\text{BF}_4$ entspr. 66,12 % bez.. auf AgBF_4 .

Analyse:

$[\text{AgC}_6\text{H}_8]\text{BF}_4$

Berechnet:

Gefunden:

Ag: 39,25 %

Ag: 39,29 %

C: 26,22 %

C: 26,20 %

H: 2,92 %

H: 3,14 %

Das Ag wurde aus der wässrigen Lösung durch Titration nach Volhard bestimmt.

4. Versuche zur Darstellung von Cyclopentadienyl- Kupfer-komplexen. -----

Alle folgenden Umsetzungen wurden unter N_2 -Schutz in einem 250 ml-Dreihalskolben, der wieder mit Rückflußkühler mit Hg-Rückschlagventil, Tropftrichter und KPG-Rührer ausgerüstet war, durchgeführt. Zum Solvens, in dem sich das Kupfersalz gelöst oder aufgeschlämmt vorfand, wurde unter Rühren die zweite Komponente zutropfen gelassen, nach entsprechender Reaktionszeit das Unlösliche mittels einer G_3 - oder G_4 -Fritte abgetrennt und das Filtrat aufgearbeitet. Die zu den Umsetzungen verwendeten Lösungsmittel waren alle über Na abso-
lutiert und N_2 -gesättigt.

Ansatz: 1,34 g (0,01 Mol) CuCl_2 , 1,44 g (0,02 Mol) LiC_5H_5 ,
200 ml Äther.

Schon während des Zutropfens der LiC_5H_5 -Lösung unter Rückfluß bildete sich an der Gefäßwand des Kolbens ein Kupferspiegel, der schnell größer wurde. Der Ansatz wurde verworfen.

Ansatz: 2,68 g (0,019 Mol) CuCl_2 , 3,3 ml (0,939 Mol) C_5H_6 ,
3,2 ml (0,039 Mol) Pyridin, 200 ml THF.

Ein Teil des CuCl_2 löste sich zunächst im THF mit gelber Farbe. Beim Zugeben des Pyridins nahmen das CuCl_2 sowie das Solvens augenblicklich ein türkisfarbenes Aussehen an. Beim weiteren Eintropfenlassen des Cyclopentadiens war keine Veränderung mehr zu beobachten. Nach 4 stündigem Erhitzen am Rückfluß wurde über eine G_4 -Fritte eine klare farblose Lösung erhalten, die, zur Trockne eingengt, so wenig Rückstand in Form eines leicht grünlich gefärbten zähflüssigen Produkts hinterließ, daß eine weitere Aufarbeitung nicht lohnte.

Sublimationsversuch:

Der auf der Fritte verbliebene Pyridinkomplex wurde im Hochvakuum der Sublimation unterworfen. Ab 135° verblaßte die hellblaue Verbindung unter Abspaltung von Pyridin in die gelbbraune Farbe des CuCl_2 .

Ansatz: 2,68 g (0,019 Mol) CuCl_2 , 3,3 ml (0,039 Mol) C_5H_6 ,
2 ml (0,019 Mol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, 200 ml THF.

An der Eintropfzone des Diäthylamins, das unter Rückfluß zu dem Gemisch von CuCl_2 , C_5H_6 und THF gegeben wurde, bil-

deten sich tiefviolette Schlieren, die jedoch bald verschwanden und unter Lösen des Kupfersalzes dem Solvens eine grüne Farbe gaben. Nach 1 Stunde wurde durch eine G_4 -Fritte gesaugt und die klare, mittlerweile rotbraun verfärbte Lösung im Wasserstrahlvakuum auf 40 ml eingeengt. Im CO_2 /Methanol-Kältebad ließ sich daraus eine rote kristalline Substanz fällen, die durch Umkristallisieren aus 30 ml THF rein weiß erhalten wurde. Ihre IR-Analyse zeigte, daß kein komplex gebundenes C_5H_6 oder " C_5H_5 " vorlag, sodaß von einer weiteren Analyse abgesehen wurde.

Ansatz: 2g (0,025 Mol) $CuCl$, 5 ml (0,06 Mol) C_5H_6 , 100 ml THF, einige Tropfen Hg.

Obiges Gemisch wurde 7 Stunden lang mit einer Quarzlampe bestrahlt, deren Hitze einen leichten Rückfluß des Solvens bewirkte. Das mittels einer G_4 -Fritte abgetrennte $CuCl$ war dunkelgrün gefärbt und enthielt keinerlei organischen Rest.

Als Rückstand des gelben Filtrates waren ebensolche Kristalle zu beobachten, die beim Herausschaben mittels eines Spatels zäh zerflossen und an Menge so gering waren, daß sie nicht einmal eine IR-Untersuchung ermöglichten.

Ansatz: 7,0 g (0,07 Mol) $CuCl$ wurden mit 80 ml frisch destilliertem, monomeren Cyclopentadien überschichtet, wobei keinerlei Anzeichen einer Reaktion festzustellen waren. Selbst nach 6 stündigem Erhitzen am Rückfluß fand sich nach dem Abtrennen des ungelösten Salzes keine Spur Cu im Cyclopentadien.

Ansatz: 10,0 g (10,1 Mol) CuCl reagierten beim Hinzufügen von 80 ml rohem Dicyclopentadien mit deutlicher Erwärmung. Es wurde kurz zum beginnenden Rückfluß aufgeheizt, noch heiß durch eine G₄-Fritte filtriert und nach ca. 1 Stunde der im Filtrat ausgefallene weiße kristalline Niederschlag mittels einer G₃-Fritte isoliert. Durch Absaugen auf dreimal je 10 ml Äther wurde die Substanz von noch anhaftendem Dicyclopentadien befreit. Eine qualitative Untersuchung zeigte, daß die im Wasserstrahlvakuum getrocknete Verbindung organischer Natur war, und außerdem noch Cu und Cl enthielt.

Analyse:	a)	b)	Gefunden:
Berechnet a) für Cu(C ₅ H ₆) ₂ Cl	C: 51,95%	36,37%	47,11%
Berechnet b) für CuC ₅ H ₆ Cl	H: 5,23%	3,66%	4,92%
	Cu: 27,48%	38,49%	29,14%
	Cl: 15,33%	21,47%	18,83%

Dies ergibt folgendes Verhältnis:

$$C: 47,11/C = 3,92 ;$$

$$H: 4,92/H = 4,87 ;$$

$$Cu: 29,14/Cu = 0,458 ;$$

$$Cl: 18,83/Cl = 0,53 ;$$

$$Cu: Cl : C : H = 1 : 1,15 : 8,5 : 10,5 ;$$

Ansatz: 0,70 g (0,005 Mol) CuCl₂, 1,5 g (0,0047 Mol) Ca(C₅H₅)₂.
2 THF, 60 ml THF.

Unter Rückfluß wurde das in weiteren 40 ml gelöste Metallorganyl zutropfen gelassen. Bei Beendigung der Zugabe hatte sich alles Kupfersalz gelöst, und das rötlich gefärbte Solvens war fast klar, bis plötzlich ein gelber amorpher Niederschlag

ausfiel, der im Verlaufe einer Stunde in der Siedehitze des THF nicht mehr in Lösung ging. Er wurde mittels einer G₃-Fritte isoliert, durch Absaugen mit 40 ml Äther gereinigt und im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Analyse: Gefunden:

Cl : 25,27 % ; $25,27/\text{Cl} = 0,712$;

Cu : 25,37 % ; $25,37/\text{Cu} = 0,399$;

Ca : 10,47 % ; $10,47/\text{Ca} = 0,261$;

Ca : Cu : Cl = 2,00 : 3,05 : 5,45 ;

Cu sowie Ca wurden aus der mit Perhydrol und H₂SO₄ zerstörten Substanz durch Titration mit m/10 Titriplex III-Lösung bestimmt.

Cl wurde nach Volhard titriert.

IV. Cyclopentadienyle des Ca, Sr und Ba.

1. $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

a) $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ aus Tetrahydrofuran.

In einen N_2 gefüllten 500 ml-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler mit Hg-Rückschlagventil und Tropftrichter ausgestattet ist, bringt man im N_2 -Gegenstrom 2,0 g (0,05 Mol) fein geraspeltetes Ca-Metall und 100 ml absol. Tetrahydrofuran ein. Nachdem man auf ca. 50° erwärmt hat, läßt man 10 ml (8,0 g, 0,12 Mol) frisch destilliertes, monomeres Cyclopentadien langsam zutropfen. Nach dem Einsetzen der Reaktion, die an einer Gelbfärbung der Lösung unter H_2 -Entwicklung zu erkennen ist, heizt man zum Rückfluß auf und läßt sie im Verlauf von 3-4 Stunden unter kräftigem Rühren ablaufen. Mittels einer G_4 -Fritte wird vom Ungelösten abgetrennt, das klare gelb bis rot gefärbte Filtrat im Wasserstrahlvakuum auf ca. 40 ml eingeengt und im CO_2 /Methanol-Kältebad das $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ zur Auskristallisation gebracht. Zwecks völliger Reinigung kann das oft noch etwas rötliche Produkt nach Isolierung auf einer G_3 -Fritte durch evtl. mehrmaliges Lösen in 30 ml N_2 -gesättigtem absol. Tetrahydrofuran und jeweiliges Wiederausfrieren wie zuvor völlig farblos erhalten werden.

Ausbeute: 4,3 g entspr. 27 % d.Th. bez. auf Ca.

$\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Berechnet:	Gefunden:
--	------------	-----------

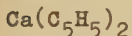
Ca: 12,74 %	Ca: 12,99 %
-------------	-------------

Aus dem mit konz. HNO_3 zerstörten Komplex wurde das Ca als Oxalat gefällt und durch Titration mit $n/10 \text{ KMnO}_4$ -Lösung bestimmt.

Sublimationsversuch:

467,4 mg des Diätherats wurden unter N_2 -Schutz in ein Sublimationsgefäß überführt und im Hochvakuum zunächst eine Stunde auf 100° erhitzt. Anschließend wurde die Temperatur auf 265° erhöht. Im Verlaufe von einigen Stunden sublimierten alsdann 155 mg farbloses $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ab, das sind 61,2 % der eingesetzten Menge. Die Zersetzung eines Teiles des Sublimationsgutes zeigt sich an der Schwarzfärbung des Rückstandes an.

Analyse:



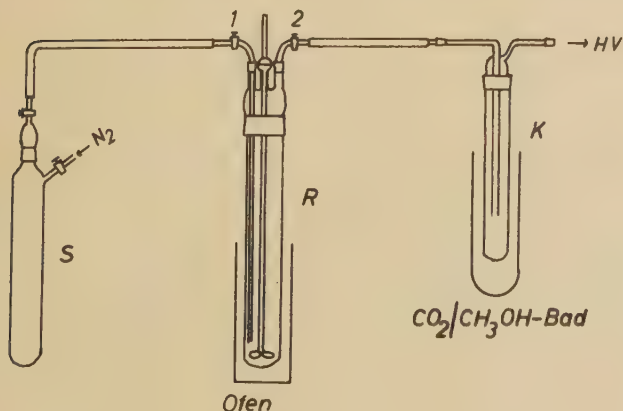
Berechnet:

Gefunden:

Ca: 23,54 %

Ca: 23,78 %

b) $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ aus CaH_2 und C_5H_6 in der Gasphase.



Ein ca. 80 ml fassendes Schlenkrohr S mit N_2 -Schlauch ist mittels eines Vakuumschlauchs mit einem Reaktionsgefäß R verbunden, das aus einer Steckfalle und einem NS 34 Hülseaufsatz besteht, letzterer ist mit einem fast bis auf den Boden reichenden Einleitungsrohr mit Hahn 1 und Kugelschliffrührer sowie mit einem Kernaufsatz mit Hahn 2 versehen. Über eine, mit einem CO_2 /Methanol-Kältebad gekühlte Kondensationsfalle K, an, die sich ein Manometer anschließt, ist das System an das Hochvakuum angeschlossen.

Durch öfteres Evakuieren mit der Ölpumpe und Füllen mit N_2 wird luftleer gespült, im N_2 -Gegenstrom werden in das Schlenkrohr S ca 30 ml frisch destilliertes, monomeres Cyclopentadien, in das Reaktionsgefäß R 5,10 g (0,12 Mol) CaH_2 eingebracht, nach weiterem vorsichtigen Evakuieren schließt man den Hahn 1. Mittlerweile wird der elektrische Ofen, in den das Reaktionsgefäß ca. 2 - 3 cm weit über seine CaH_2 -Schicht hineinragt, auf 400° aufgeheizt und Hahn 2 geschlossen, während man durch vorsichtiges Öffnen von Hahn 1 unter Drehen des Rührers die Umsetzung des C_5H_6 mit dem Hydrid ermöglicht. Nach dem Einstellen des Gleichgewichts wird Hahn 1 geschlossen und Hahn 2 geöffnet, bis das Vakuum im Reaktionsgefäß nötigenfalls durch Einschalten der Ölpumpe erreicht ist. Nachdem so durch immerwährendes, wechselseitiges Öffnen und Schließen der Hähne 1 und 2 im Verlauf von 1 1/2 Stunden ca. 18 ml C_5H_6 das Reaktionsgefäß passiert haben, entfernt man den Ofen, stellt mittels N_2 Druckausgleich her und trennt bei geschlossenen Hähnen 1 und 2 das Reaktionsgefäß vom übrigen System.

Für die Aufarbeitung des Reaktionsgutes bieten sich zwei Wege an: Entweder man löst aus dem gesamten Reaktionsgut das gebildete $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ durch ca. 100 ml absol. N_2 -gesätt. Tetrahydrofuran heraus und erhält so nach dem Abfiltrieren über eine G_4 -Fritte und Einengen zur Trockne das $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ als Diätherat, oder man reinigt das meist in schönen Kristallen an Gas-einleitungsrohr und Rührer sublimierte, wegen des aufgewirbelten CaH_2 etwas verunreinigte $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ durch erneute langsame Sublimation, während mit dem Rest des Reaktionsgutes wieder wie oben verfahren wird. Welcher Weg der bessere ist, wird durch die Reinheit des sublimierten Reaktionsgutes bestimmt, die ihrerseits ausschließlich vom vorsichtigen Arbeiten abhängt.

Ausbeute: 5,78 g $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, aus dem durch Teilsublimation und Umrechnung auf die Gesamtmenge 1,917 g $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ erhalten wurden, das sind 9,28 %.

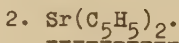
c) Umsetzung von Ca-Metall mit C_5H_6 in der Gasphase.

Ein Quarzrohr, das von einem regulierbaren elektrischen Ofen umschlossen an beiden Enden mit einem NS 29 Hülsenaufsatz mit Hahn versehen war, wurde mittels eines Vakuumgummischlauches über eine Kondensationsfalle mit einem CO_2 /Methanol-Kältebad an ein Hochvakuum angeschlossen. Für die Druckmessung war zwischen Kondensationsfalle und HV ein Manometer angebracht. Vor dem Quarzreaktionsrohr befand sich ein ca 100 ml fassen-

des Schlenkrohr mit N_2 Zuführung. Es war durch einen Vakuumschlauch mit dem Quarzrohr verbunden.

Nach mehrmaligem Evakuieren und Füllen mit N_2 wurden im N_2 -Gegenstrom ca. 50 ml frisch destilliertes, monomeres Cyclopentadien in das Schlenkrohr eingebracht und ein mit Ca-Metallspänen gefülltes Quarzschiffchen in die Mitte des Reaktionsrohres geschoben.

Zur Temperaturmessung wurde ein Hochtemperaturthermometer so zwischen Ofen und Quarzrohr gelegt, daß seine Spitze mit dem Quarzschiffchen auf gleicher Höhe lag. Hierauf wurde evakuiert, auf 100° aufgeheizt und ca. alle weiteren 40° über das Metall ein Cyclopentadienstrom geleitet, dessen Menge durch Drehen des Hahnes am Schlenkrohr so bemessen war, daß im System ein Druck von ca. 3 mm herrschte. Im Verlaufe von 5 Stunden, es wurde bis auf 730° erhitzt, hatten sich die weißglänzenden Ca-Metallspäne zum stumpfen Grau hin verfärbt, und das Cyclopentadien war als gelbe Flüssigkeit, die mit H_2O nicht alkalisch reagierte, in die Falle kondensiert. Bei 400° konnten an der Randzone des Ofens einige Kristalle beobachtet werden. Wegen der geringen Menge war es nur möglich, mittels eines angefeuchteten P_H -Papieres ihre Alkalität festzustellen.



a) $Sr(C_5H_5)_2$ in Dimethylformamid.

In einen mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit Hg-Rückschlagventil ausgestatteten 500 ml-Dreihalskolben werden 1,5 g (0,017 Mol) Sr-Metall, das zuvor mit einer Hand-

bohrmaschine unter absol. Benzol zu Spänen zerkleinert worden war, und 100 ml reines, über CaH_2 absol. Dimethylformamid eingesetzt. Man erwärmt auf 50° und läßt 10 ml (0,12 Mol) frisch destilliertes Cyclopentadien langsam in 20 Min. zutropfen. Die hier durch eine stetig sich vertiefende Rotfärbung zu erkennende Reaktion ist nach Lösung des gesamten Metalls bis auf kleine Flitter in 3 Std. beendet. Man trennt unter N_2 vom Ungelösten über eine G_4 -Fritte, die sich allerdings leicht verlegt und daher zumeist mehrmals gewechselt werden muß. Das Filtrat wird mit dem 3,5 fachen seines Volumens an absol. N_2 -gesättigtem Diäthyläther versetzt, das dabei sich ausscheidende Rohprodukt auf einer G_3 -Fritte abgetrennt, mit 50 ml Äther nachgewaschen und im Vakuum trocken gesaugt. Ausbeute: 1,265 g Rohprodukt.

Sublimationsversuch:

Zur Gewinnung des lösungsmittelfreien Metallorganyls wird die farblose bis rötliche Substanz in einem Sublimationsgefäß zunächst 1 Std. auf 250° erhitzt. Nach Spaltung des Addukts erhält man bei $360\text{--}440^\circ$ rein weißes $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in sehr geringer Ausbeute als farbloses Sublimat. Von 359 mg Rohprodukt konnten 45,2 mg $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ erhalten werden, das sind bezogen auf die Gesamtmenge an Rohprodukt 159,4 mg entspr. 4,1 % d.Th.bez. auf Sr-Metall.

$\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

Berechnet:

Gefunden:

Sr: 40,23 %

Sr: 40,10 %

Variation des Reaktionsmediums.

Ansatz: 5,25 g (0,06 Mol) Sr, 10 ml (0,12 Mol) C_5H_6 , 100 ml
absol. Tetrahydrofuran.

Reaktionszeit: 27 Stunden.

Unlösliches: Der größte Teil der eingesetzten Sr-Metallspäne lag unverändert vor, daneben konnte noch eine rotbraune amorphe Substanz beobachtet werden, die Sr enthielt.

Lösung: Das klare gelbe Filtrat hinterließ nach dem Abziehen des Tetrahydrofurans sehr wenig rotbraune Schmiere, die sich mit alkalischer Reaktion teilweise in Wasser löste.

Ansatz: 5 g (0,057 Mol) Sr, 10 ml (0,12 Mol) C_5H_6 , 100 ml
absol. Dioxan.

Reaktionszeit: 3 Stunden am Rückfluß erhitzt.

Unlösliches: Neben der fast quantitativ vorliegenden Sr-Menge hinterbleibt wieder eine rotbraune amorphe Substanz, in der Sr durch die rote Flammenfärbung und alkalische Reaktion mit H_2O nachgewiesen wurde.

Lösung: Das klare gelbe Filtrat enthielt nur ein Kondensationsprodukt des C_5H_6 .

Ansatz: 5 g (0,057 Mol) Sr, 10 ml (0,12 Mol) C_5H_6 , 100 ml
absol. Benzol.

Reaktionszeit: 5 Stunden am Rückfluß erhitzt.

Unlösliches: Das eingesetzte Sr lag fast unverändert vor, jedoch fand sich auch hier wieder dasselbe rotbraune Ne-

benprodukt, dessen geringe Menge nur zu einem Sr-Nachweis reichte.

Lösung: Nach dem Einengen zur Trockne hinterblieb von dem klaren leicht gelb gefärbten Filtrat ein kristallinisch erstarrtes Öl, das als reiner Kohlenwasserstoff (Kondensationsprodukt des C_5H_6) erkannt wurde. Nur im Mikroskop sichtbar, waren daneben noch einige rotbraune Flocken zu beobachten.

Ansatz: 5 g (0,057 Mol) Sr, 10 ml (0,12 Mol) C_5H_6 , 150 ml absol. Äther.

Reaktionszeit: 20 Stunden am Rückfluß erhitzt.

Unlösliches: Das eingesetzte Sr-Metall lag praktisch unverändert vor.

Lösung: Das klare farblose Filtrat zeigte beim Versetzen mit 50 ml H_2O keine alkalische Reaktion.

b) Umsetzung von Sr-Metall mit C_5H_6 in der Gasphase.

Mit einer Handbohrmaschine in absolutem Benzol hergestellte Sr-Metallspäne wurden noch benzolfeucht, um eine Hydrolyse zu vermeiden, in einem Quarzschiffchen unter N_2 -Schutz in ein Quarzrohr eingebracht, vorsichtig im Hochvakuum getrocknet und dann wie unter IVc beschrieben verfahren. Es wurde bis auf 600° erhitzt, ohne die Bildung eines Metallorganyls beobachten zu können. Bei 500° schied sich am Rande des Reaktionsrohres ein gelbes Öl ab, das jedoch als reiner Kohlenwasserstoff kein Sr enthielt.

c) $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ aus SrH_2 und C_5H_6 in der Gasphase.

Die Umsetzung erfolgt in der unter IV 1b näher beschriebenen Weise und Anordnung, die im wesentlichen aus einem Schlenkrohr, Reaktionsgefäß und einer Kondensationsfalle besteht. In das mit Kugelschlifführer, Gaseinleitungsrohr und Kernaufsatz versehene Reaktionsgefäß werden im N_2 -Gegenstrom 11,45 g (0,12 Mol) staubfein vermahlene SrH_2 und in das Schlenkrohr ca. 40 ml frisch destilliertes, monomeres Cyclopentadien eingebracht. Durch Einleiten von C_5H_6 in das vorher mittels eines elektrischen regulierbaren Ofens auf 400° erhitzte Reaktionsgefäß im Hochvakuum wird die Reaktion in Gang gesetzt. Man läßt innerhalb 80 Min. 14 ml (0,18 Mol) C_5H_6 das Reaktionsgefäß passieren und bewirkt dabei eine Gewichtszunahme des SrH_2 um 1 g.

Die Abtrennung des $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ erfolgt durch Extraktion. Eine Extraktionsapparatur, die aus einem 250 ml-Kolben mit Hahnansatz, Extraktionsaufsatz mit G_2 -Fritte und Rückflußkühler mit Hg-Rückschlagventil besteht, wird hierzu zunächst durch mehrmaliges Evakuieren und Füllen mit N_2 luftfrei gespült, dann werden unter N_2 das Reaktionsgemisch sowie 100 ml reines absol. Dimethylformamid in den Aufsatz gegeben. Nach 8 Stunden Extrahieren wird die rote Lösung im Wasserstrahlvakuum auf ca. 40 ml eingeeengt, mit 120 ml absol. Äther versetzt und das ausfallende rötliche Rohprodukt mittels einer G_3 -Fritte abgetrennt und im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,93 g rötliches Rohprodukt.

Sublimationsversuch:

278 mg Rohprodukt werden im Hochvakuum zunächst 1 Std. auf 250° erhitzt, wobei sich die eintretende Abspaltung des Addukts an dem Verblässen des Rohprodukts zeigt. Bei Steigerung der Temperatur auf 440° sublimieren im Verlaufe von $3\frac{1}{2}$ Stunden dann 56,5 mg rein weißes $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, das sind bezogen auf die Gesamtmenge Rohprodukt 392 mg $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ entspr. 1,41 % d.Th. bez. auf eingesetztes SrH_2 .

3. $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.
-----2-----

a) Umsetzung von Ba-Metall und C_5H_6 in verschiedenen Lösungsmitteln.

Ansatz: 6,8 g (0,5 Mol) Ba, 10 ml (0,12 Mol) C_5H_6 , 160 ml
absol. Tetrahydrofuran.

Reaktionszeit: 24 Stunden am Rückfluß erhitzt.

Unlösliches: Das gesamte eingesetzte Ba liegt praktisch unverändert vor.

Lösung: Als Rückstand des rein farblosen Filtrats wurde ein gelbes Öl erhalten, das aromatisch roch und kein Ba enthielt.

Ansatz: 4 g (0,03 Mol) Ba, 10 ml (0,12 Mol) C_5H_6 , 100 ml
absol. Dimethylglykoläther.

Reaktionszeit: 18 Stunden am Rückfluß erhitzt.

Unlösliches: Die eingesetzten Ba-Metallspäne hatten sich nicht verändert.

Lösung: Da das klare farblose Filtrat beim Versetzen mit H_2O keine alkalische Reaktion zeigte, wurde es nicht weiter aufgearbeitet.

Ansatz: 4 g (0,03 Mol) Ba, 10 ml (0,12 Mol) C_5H_6 , 100 ml absol. N_2 -gesättigtes Dimethylformamid.

Reaktionszeit: Einmal kurz zum Rückfluß aufgeheizt, dann 3 Stunden unter Rühren belassen.

Unlösliches: Neben sehr viel unverändertem Ba fand sich ein gelber bis rotbrauner Niederschlag, der Ba enthielt, jedoch wegen der geringen Menge nicht weiter untersucht werden konnte.

Lösung: Das klare dunkelrote Filtrat wurde unter N_2 mit 300 ml absol. Äther versetzt, worauf sich ein orangefarbener Niederschlag bildete, der an das Rohaddukt von $Sr(C_5H_5)_2$ erinnerte. Ein Sublimationsversuch scheiterte an der geringen Menge. Ba konnte nachgewiesen werden.

Ansatz: 1,90 g (0,013 Mol) Ba, 20 ml (0,24 Mol) C_5H_6 , 100 ml absol. N_2 -ges. Dimethylformamid.

Reaktionszeit: Nach einmaligem Aufheizen zum Rückfluß wurde nach 2 Stunden das Unlösliche bestimmt.

Unlösliches: 1,88 g eingesetzte Ba-Metallspäne konnten zurückgewogen werden.

Ansatz: 1,80 g (0,013 Mol) Ba, 20 ml (0,24 Mol) C_5H_6 , 100 ml absol. N_2 -ges. Dimethylformamid.

Reaktionszeit: Es wurde mittels eines Heizpilzes zum beginnenden Rückfluß aufgeheizt und nach 24 Stunden Rühren das nicht umgesetzte Ba bestimmt.

Unlösliches: 1,56 g Ba.

b) Umsetzung von Ba-Metall mit C_5H_6 in der Gasphase.

In ein N_2 -gefülltes Quarzrohr wurde unter N_2 ein Schiffchen mit zuvor durch eine Handbohrmaschine in absol. Petroläther zerkleinertem Ba-Metall eingebracht, wobei darauf geachtet wurde, daß die beim Bohren entstandenen blanken Metallflächen nicht durch Hydrolyse zerstört wurden. In der unter IV 1 c beschriebenen Weise und Anordnung wurde sodann im Hochvakuum bei 2-3 mm Hg ein Cyclopentadienstrom über das auf 100° erhitze Metall geleitet und im Verlaufe von 4 Stunden die Temperatur langsam bis auf 600° gesteigert.

Neben einer gelben zähflüssigen Masse am Rande des Reaktionsrohres, die sich als rein organische Substanz erwies, konnte nur eine Schwarzfärbung des Metalls beobachtet werden.

c) $Ba(C_5H_5)_2$ aus BaH_2 und C_5H_6 .

Die Umsetzung erfolgt in der unter IV1b näher beschriebenen apparativen Anordnung und Weise. In ein N_2 -gefülltes Reaktionsgefäß, das mit einem fast bis zum Boden reichenden Gas-einleitungsrohr und Rührer sowie mit einem Kernaufsatz versehen ist, werden 10,78 g (0,077 Mol) im H_2 -Strom in einer

Reibschale staubfein vermahlendes BaH_2 unter N_2 eingebracht. Wie unter IVb genauer beschrieben, läßt man einen Cyclopentadienstrom im Hochvakuum bei 400° über das durch öfteres Drehen des Rührers immer wieder durchmengte Metallhydrid streichen. Nach ca. 1 1/2 Stunden hat sich die Menge des C_5H_6 im Schlenkrohr um ca. 15 ml (0,18 Mol) vermindert, während das Reaktionsgemisch eine Gewichtszunahme von 975 mg erfahren hat. Durch 12 stündiges Extrahieren unter N_2 mit 150 ml abs. N_2 -ges. Dimethylformamid in einem mit einer G_2 -Fritte als Bodenplatte versehenen Extraktor wird das $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ abgetrennt und mittels einer G_3 -Fritte aus der Extraktionslösung isoliert.

Das im Hochvakuum getrocknete Rohprodukt wiegt 1,388 g und hat ein graues kristallines Aussehen.

Sublimationsversuch:

274 mg Rohprodukt werden in einem Sublimationsgefäß im Hochvakuum auf $420 - 460^\circ$ erhitzt, wobei unter großer Zersetzung und Verkohlungen das rein weiße $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ absublimiert.

Ausbeute: 10 mg $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, das ergibt umgerechnet auf die Gesamtmenge an Rohprodukt 50 mg $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, das sind 0,24 % d. einges. BaH_2 .

D. Zusammenfassung.

Durch Oxydation von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit H_2O_2 , FeCl_3 und AgNO_3 in wässriger, salzsaurer Lösung und nachfolgendes Einengen konnten reine Salze des $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Kations nicht erhalten werden. Die nähere Untersuchung ergab, daß im Falle der H_2O_2 -Oxydation unter völligem Verbrauch desselben zuerst eine oxydative Zerstörung des Komplexes unter Abspaltung der Ringe abläuft. Das dabei frei werdende Fe^{++} wird seinerseits zu Fe^{+++} oxydiert, erst dieses setzt dann überschüssiges $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zum komplexen Kation um gemäß



Die Oxydation von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ durch FeCl_3 erfolgt dementsprechend praktisch quantitativ, während mit AgNO_3 neben der Oxydation zum $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Kation wieder Nebenreaktionen unter oxydativer Ringabspaltung ablaufen.

Auch Oxydationsversuche mit den Halogenen Jod, Brom und Chlor führten zu keinen einfachen wasserlöslichen Ferriciniumhalogeniden. Jedoch konnte bei Umsetzungen von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit J_2 eine feinnadelige kristalline, wasserunlösliche Verbindung etwa der Formel $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{J}_4$ erhalten werden.

Eine grundsätzlich neue Methode zur Darstellung von Ferriciniumsalzen wurde in der Behandlung von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit O_2 in Gegenwart von wasserfreien Metalltrihalogeniden der 3. und 5. Hauptgruppe in absol. Äther gefunden. So gelang es, im System $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{AlCl}_3/\text{O}_2$ tiefblaues $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{AlCl}_4$ in über 90 %iger Ausbeute erstmals zugänglich zu machen. $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{BF}_3/\text{O}_2$ ergab violettblaues $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{BF}_4$ als völlig luftbeständiges, vorzüglich wasserlösliches Salz. Ganz entsprechend konnten ferner mit AsCl_3 und SbCl_3 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{AsCl}_4$ und $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{SbCl}_4$ gefaßt werden. BiCl_3 setzt sich mit $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ selbst bei O_2 -Ausschluß zu blauem $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{BiCl}_4$ um.

Das bei Zugabe von NaOH zu $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{BF}_4$ im äquivalenten Verhältnis sofort sich abscheidende schwer lösliche, gelbe $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] \text{OH}$ stellt eine schwache Base dar. Sie setzt sich z.T. rasch zu ungelatetem $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ um. Als reduktive Komponente scheint dabei das aus der komplexen Bindung zum Metall abgespaltene " C_5H_5 " bzw. daraus durch Hydrolyse entstehendes C_5H_6 zu wirken. Die Entstehung von energetisch bevorzugtem $\text{Fe}(\text{OH})_2$ oder $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dürfte die Abdrängung der Ringe begünstigen.

Im Zuge des weiteren Ausbaus des Systems der Metallocyclopentadienyle konnte eine einfachere Darstellungsweise gemäß



für LiC_5H_5 in THF aufgefunden und dieses Solvens auch als günstigstes für die analoge Umsetzung des Rb und Cs erkannt werden, aus dem letztere als Diätherate anfallen. Überraschende Ergebnisse brachten Sublimationsversuche der Alkalicyclopentadienyle, die trotz des zunehmend polaren Charakters vom Li zum Cs hin, der sich auch in IR-spektroskopischen Untersuchungen zeigte, fast denselben Sublimationsbereich von $240\text{--}280^\circ$ für alle Alkalicyclopentadienyle ergab.

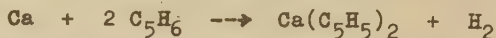
Vom Kupfer konnte nur ein weißes feinnadeliges Produkt der ungefähren Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_6)_{1-2}] \text{Cl}$ erhalten werden.

Beim Silber bildete sich nach



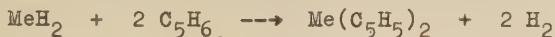
in Äther eine weiße wenig stabile Verbindung, die sich schon in kürzester Zeit verfärbte, während das auf analogem Weg erhaltene $[\text{Ag C}_6\text{H}_8] \text{BF}_4$ sich über Wochen hinweg aufbewahren ließ. Mit Diphenylacetylen konnte ein $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C})_2] \text{BF}_4$ wahrscheinlich gemacht werden, dessen π -Komplexcharakter IR-spektroskopische Untersuchungen erwiesen.

Endlich wurden die Kenntnisse über die restlichen Cyclopentadienyle der 2. Hauptgruppe erweitert. Gemäß

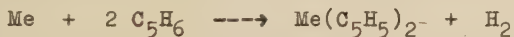


gelang es in THF erstmals, farblos, äußerst luft- und wasserempfindliches $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ als Diätherat zu gewinnen. Es ergab

bei der Sublimation bei 265° analysenreines $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Analoge Versuche mit Strontiummetall waren nur noch in peinlichst wasserfreiem, gereinigtem Dimethylformamid erfolgreich und führten durch Absublimieren zum ebenfalls farblosen $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, während mit Barium sämtliche derartigen Umsetzungen ergebnislos verliefen. Eine neue Darstellung im Sinne von



in der Gasphase bei 400°, die sich auch bei Ca und Sr bewährte, ließ durch Extraktion des Reaktionsprodukts mit Dimethylformamid, Einengen zur Trockne und Sublimation farbloses $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in äußerst geringer Menge erhalten. Sein Nachweis konnte nur mehr IR-spektroskopisch geführt werden. Die ebenfalls untersuchte Gasphasenreaktion



führte nur noch beim Ca bei 350-400° zum Metallorganyl.

E. Literaturverzeichnis.

- 1) S.A. Miller, J.A. Tebbóth u. J.F. Tremaine, J. Chem. Soc. 632 (1952)
- 2) T.J. Kealy u. P.L. Pauson, Nature (London) 168, 1039 (1951)
- 3) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, R.B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2125 (1952)
- 4) E.O. Fischer u. W. Pfab, Z. Naturforsch. 7b, 377 (1952)
- 5a) G. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc. 74, 6146 (1952)
- b) E.O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforsch. 8b, 1 (1953)
Vgl. auch Diplomarbeit R. Jira, TH, München 1952
- 6) E.O. Fischer u. H.P. Hofmann, Chem. Ber. 92, 482 (1959)
- 7a) G.W. Wilkinson u. F.A. Cotton, Chem. and Ind. 307 (1954)
- b) E.O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforsch. 96, 503 (1952)
- c) W.A. Barber, J. Inorg. nucl. Chem. 4, 373 (1957)
- 8) H.P. Fritz u. R. Schneider, Chem. Ber. 93, 1171 (1960)
- 9) G. Wilkinson, J. Inorg. and Nucl. Chem. 2, 55 (1956)
- 10) W.F. Little, R.C. Koestler u. R. Eisenthal, J. Org. Chem. 25, 1435 (1960)
- 11) J.A. Page u. G. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc., 74, 6149 (1952)
- 12) A.N. Nessmejanow, E.G. Perewalow u. O.A. Nessmejanow, Ber. d. Akad. Wissenschaften (UdSSR) 100, 1099-1101, (1955)
- 13) J. Thiele, Chem. Ber. 34, 68 (1901)
- 14) E.O. Fischer, eigene unveröff. Arbeiten
- 15) L. Summers u. R.H. Uloth, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2278 (1954)
- 16) J. Thiele, Chem. Ber. 34, 71 (1901)
- 17a) H. Meerwein, K. Wunderlich, Z. Angew. Chem. 481 (1957)
- b) V. Hederich, Diss. Universität Marburg 1959
- 18a) W. Hübel u. E.H. Braye, J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 250-268 (1959)
- 18b) R.P. Dodge u. V. Schomacker, Nature, 186, 798 (1960)
- 19) persönl. Mitt. von H.P. Fritz
- 20) G. Wilkinson u. T.S. Piper, J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 32 (1956)
- 21) C. Palm, Dipl.-Arbeit, TH München 1957
- 22) D.A. Payne jr. u. R.T. Sanderson, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5324 (1958)
- 23) K. Ziegler, Angew. Chem. 66, 209 (1954)
- 24) H.V. Zeppelin, Angew. Chem., 63, 281 (1951)
- 25) nach Untersuchungen von H.P. Fritz u. R. Schneider
- 26) vergl. H.P. Fritz, Chem. Ber. 92, 780 (1959)
- 27) H.P. Fritz u. R. Schneider, Chem. 93, 1171 (1960)

L e b e n s l a u f .

Geboren am 18. Oktober 1926 in Wasserburg am Inn als Sohn des Mechanikermeisters Ludwig Stölzle und seiner Ehefrau Monika, geb. Löw, besuchte ich von 1932 bis 1937 die Volksschule in Haag/Obb., 1937 bis 1939 die Volksschule im Kloster Algasing bei Dorfen und ab 1939 die Aufbauschule in Pfarrkirchen/Ndb. Von Sommer 1943 bis Februar 1944 als Luftwaffenhelfer in Nürnberg tätig, wurde ich unmittelbar darauf zur Luftwaffe einberufen, aus der ich im August 1945 entlassen wurde. Nach einem 1 1/2-jährigen Sonderkurs für Kriegsteilnehmer an der Oberrealschule in Ingolstadt/Donau bestand ich im März 1948 die Reifeprüfung.

Im Sommersemester 1949 begann ich an der Universität München mit dem Studium der Chemie, das sich durch Werkstudententätigkeit und eine 4-semesterige Wartezeit auf einen Laborplatz entsprechend verzögerte. Im September 1954 legte ich das Diplom-Vorexamen, im September 1957 den mündlichen Teil des Diplom-Hauptexamens ab und führte im Anschluß daran die Diplom- und Doktorarbeit aus.

